

中空粒子の構造色特性

Characteristics of a Structural Color of Hollow Particles

渡邊 武
Takeshi Watanabe

突廻恵介
Keisuke Tsukimawashi

松田信弘
Nobuhiro Matsuda

Structural color was appeared, when the particles which size was smaller than the wavelength of visible light were accumulated regularly. The color was changed by the particle size, the incidence of the light, and the distance between of two particles changed on drying process. On these results, we considered structural color was appeared by behavior of the light according to the Bragg's Law.

In the case of using hollow particles which the diameter was micron order (2200 nm), structural color was appeared when the incidence of the light was over 60 degrees, especially over 75 degrees. Less than 60 degrees, we could not observe structural color owing to roughness of particle surface. More than 60 degrees, we could observe both structural color and gloss.

These phenomena were due to behavior of the light between core and shell of the hollow particles (thin-layer interference), not the distance between particles on drying process. Moreover, the structural color of hollow particles which size was micron order did not need regular accumulative structure. And it was not affected by roughness of the base materials.

<カラー版は次のサイトでご覧下さい>
<http://www.jsr.co.jp/rd/saisin.shtml>

1 はじめに

光の波長オーダーの粒子径や厚みを持つコロイド結晶などは、規則的に集積されると構造色を発現することが知られている^{1),2)}。“ブラッグの法則($n\lambda = 2d \sin \theta$)”によれば、構造色の波長($n\lambda$)は、可視光の約1/2程度の粒子径や厚み($2d$)を持った物質が規則正しく集積されたとき発現すると考えられる。また、構造色は、視野角($\sin \theta$)が変わると構造色の波長が変化し、色素などの化学物質を使用しないため色褪せないなどの特徴を持っている。身近にある構造色の光の挙動例では、モルフォチョウ(重層膜干渉)、シャボン玉(単層膜干渉)、CD板(回折格子)、プリズム(屈折率分散)などが挙げられる。また、工業的に見ると、屈折率の異なるポリスチレン、ポリメチルメタクリレートを用いた構造色繊維や、雲母などの無機材料を利用した紙幣の偽造防止、酸化チタンを利用した構造色イ

ンキなど多岐に渡る。

今回、基材の上に粒子の中が空の“中空粒子”や“密実粒子(中空でない粒子)”の水分散体をクリアコートして集積層を形成させ、構造色や光沢発現性を検討した。その結果、中空粒子は可視光の波長領域(520 nm)の粒子径に加えて可視光を大きく超えるミクロンオーダーの波長領域(2200 nm)の粒子径でも構造色が発現し、集積層表面の光沢も法線に対して鈍角な正反射角(75°)でのみ高い光沢を発現する特徴があったので報告する。

2 実験

2.1 密実粒子、中空粒子の作製

密実粒子の作製は、粒子径が可視光の波長オーダー(粒子径0.23 μm , 0.45 μm)になるよう調整した。中空粒子の作製は、粒子径が可視光の波長オーダー(粒子径

0.52 μm)とマイクロオーダー(粒子径2.20 μm)になるよう調整した。作製した密実粒子と中空粒子は、表1に示した粒径分布から、粒子径の標準偏差は平均粒子径の11~16%と十分小さな数値で、ほぼ均一であり、中空粒子の透過電子像(TEM)からも、ある程度の単分散粒子であることが考えられた。

2.2 集積層の作製

PETフィルムの上に固形分35%に調整した密実粒子と固形分22%に調整した中空粒子をワイヤーバーで塗工した後、自然乾燥させて集積層を作製した。それぞれの集積層表面の反射電子像(SEM)を図2に示した。粒子径が2.20 μm の中空粒子は規則正しい集積層を形成しなかった。しかし、他の小粒径の粒子は立方最密充填された規則正しい集積層を形成していた。

2.3 物性評価

物性評価は分光測色評価と光沢度評価、表面の粗さ評価について、次の方法に従って行った。

分光測色評価 ; 村上色彩社製の分光測色システム(GCMS-3B)を用いて集積層表面の反射スペクトルを測定した。入射光にはD65光源を用いた。

光沢度評価 ; 村上色彩社製の変角光沢計(GP-200)を用いて集積層表面の光沢度を測定した。

表面の粗さ評価 ; 干渉型非接触式の三次元粗さ測定装

置(ZYGO)を用いて中心線平均粗さ(Ra)を測定した。

3 結果および考察

3.1 反射スペクトルと構造色

密実粒子と中空粒子の集積層表面の反射率スペクトルを図3に示した。左の図から、それぞれ密実粒子(①0.23 μm , ②0.45 μm)、中空粒子(③0.52 μm , ④2.20 μm)である。また、蛍光灯下、暗視野下、太陽光下で撮影した集積層表面の構造色写真を図4に示した。左のサンプルから(手前から)それぞれ密実粒子(0.23 μm , 0.45 μm)、中空粒子(0.52 μm , 2.20 μm)である。結果として、0.23 μm の密実粒子の反射スペクトル(図3①)は狭く、規則正しい細密充填された集積層と粒子の均一性に起因するものと考えられる。また、反射スペクトルは光の入射角が大きくなるに従い低波長側へずれる結果となった。このことは、湾曲させた試料に蛍光灯を映し出した写真(図4a)は、手前が法線に対して光の入射角が小さく、奥へ行くほど入射角が大きくなるので、構造色の変化は青緑赤に変化していると考えられる。また、0.45 μm の密実粒子と0.52 μm の中空粒子の反射スペクトル(図3②, ③)では、光の入射角が 60° 以上のときに高い分光反射率

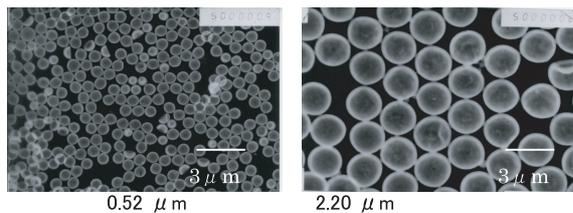


Figure 1 TEM images of hollow particles.

Table 1 Properties of particles

Solid particles			
Particle diameter	(μm)	0.23	0.45
Standard Deviation	(μm)	0.027	0.052
Covariance	(%)	11.7	11.6
Hollow particles			
Particle diameter	(μm)	0.52	2.2
Standard Deviation	(μm)	0.063	0.36
Covariance	(%)	12.1	16.4

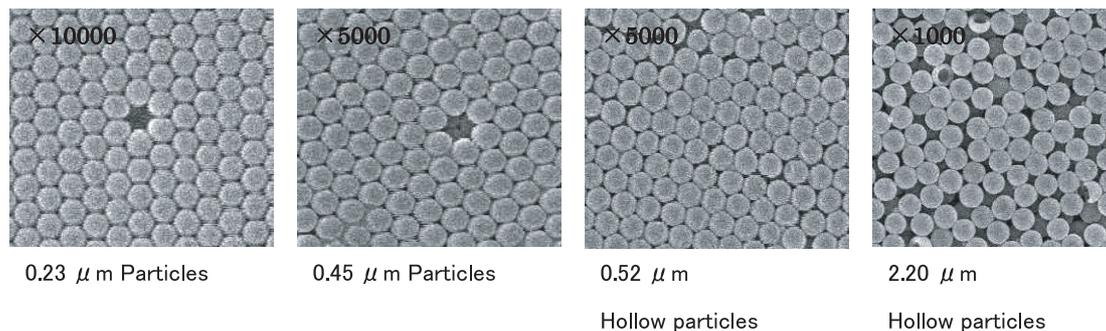


Figure 2 Surface SEM images of accumulation layer.

強度を示す結果となり、特に暗視野下での構造色(図4 b, c)が鮮明であった。このことは粒子径が大きくなったことに起因する構造色を発現する波長の変化と考えられる。

一方、規則正しい集積層を形成しなかった $2.20\ \mu\text{m}$ の中空粒子の反射スペクトル(図3④)では、光の入射角が 60° 以上のとき高い分光反射率強度と構造色(図4c, d)を発現する結果となった。これらの構造色は、ブラッグの法則に従い発現していると考えられ、光の波長領域の粒子が積層した場合は多層膜干渉により構造色が発現し、マイクロオーダーの中空粒子が積層した場合は中空粒子の殻が薄膜干渉し構造色が発現していると考えられる。

これは、密実粒子水分散体の濃度上昇により粒子間距離が可視光の波長領域付近となり、粒子が規則正しく集積され始めていると考えられる。完全に乾燥した状態を示した図5(c)の写真では、さらに粒子間距離が縮まった規則正しい集積構造となり、構造色も低波長側のブルーに変化していることから、光の波長領域の粒子の積層による多層膜干渉と考えられる。

一方、固形分22%に調整した $2.20\ \mu\text{m}$ の中空粒子を自然乾燥させた状態を図6(a~c)に示した。ここで中空粒子水分散体は、粒子内部の束縛水と粒子外部の自由水が存在することを念頭に置き観察した。まず、PETフィルム

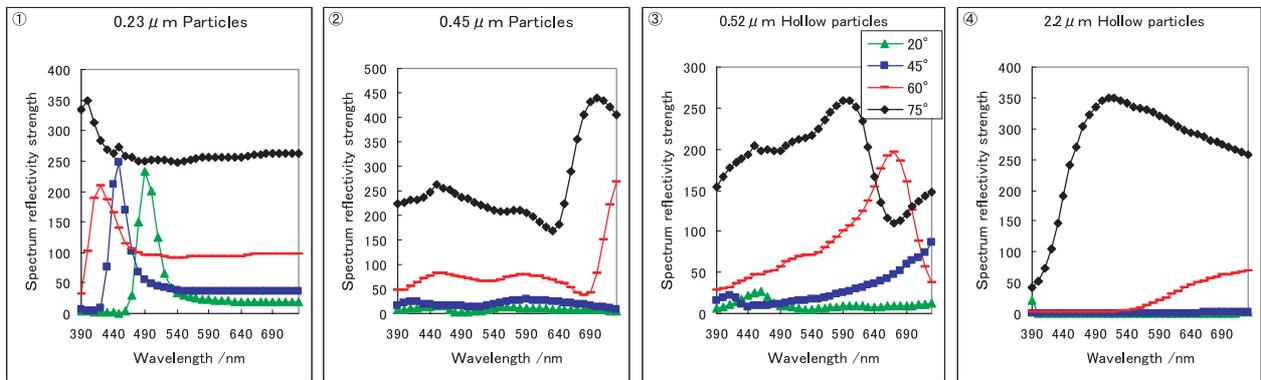


Figure 3 Reflective spectra of accumulation layer using several kinds of particles.

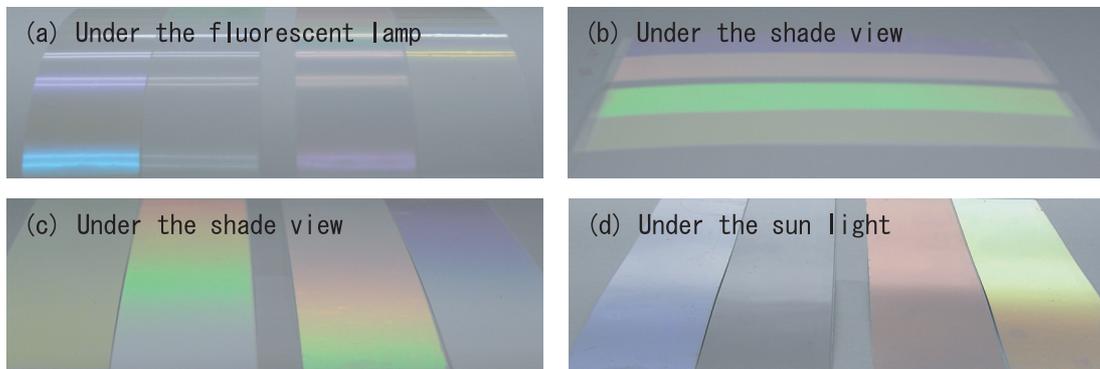


Figure 4 Photographs of structural color under various light condition

Particles ($0.23\ \mu\text{m}$, $0.45\ \mu\text{m}$), hollow particles ($0.52\ \mu\text{m}$, $2.20\ \mu\text{m}$) are in order from left (a, c and d) and from front (b).

3.2 粒子水分散体の乾燥過程における構造色変化

密実粒子や中空粒子の構造色発現を考えるにあたり、乾燥過程における構造色の状態変化を観察した。まず、固形分35%に調整した $0.23\ \mu\text{m}$ の密実粒子をPETフィルムにクリアコートし自然乾燥させた状態を図5(a~c)に示した。塗工直後の写真である図5(a)では構造色を発現していないことが分かる。塗工2分後の乾燥途中における写真図5(b)では、グリーンを構造色を発現していることが分か

に塗工した直後の写真、図6(a)は、集積層の周りから徐々に乾き始めている様子が観察される。乾き始めている部分の固形分は48%であった。これは、中空粒子水分散体の自由水だけ失われた状態にはほぼ相当し、構造色も発現していないことが分かる。次に塗工3分後の写真、図6(b)では集積層の周りからグリーンを構造色が発現していることが分かる。構造色が発現している部分の集積層の固形分は62%であり、中空粒子内部の束縛水が蒸発し始



Figure 5 Structural color change in dry process for 0.23 μm particles.



Figure 6 Structural color change in dry process for 2.20 μm hollow particles.

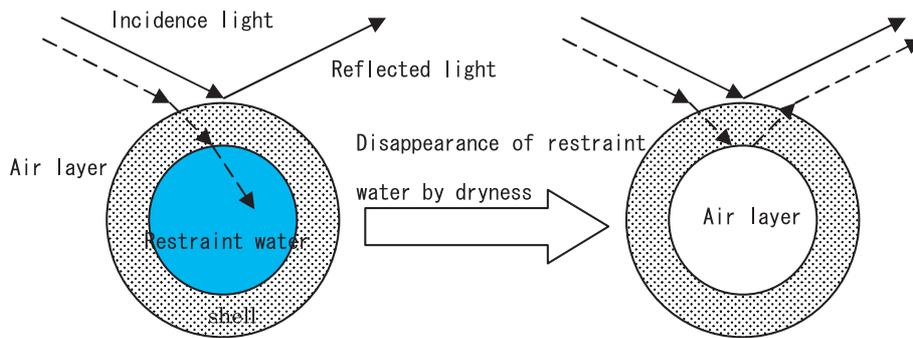


Figure 7 Schematic model of reflection of light for hollow particle.

めていることを示していると考えられる。さらに、塗工数分後の完全に乾燥した集積層の写真、図6(c)では同じくグリーンの構造色を示し、構造色の変化は見られない。このように、ミクロンオーダーの中空粒子水分散体は、乾燥過程における粒子間距離の違いによる構造色の変化は起こらないことが分かった。

図7に乾燥工程中の中空粒子の状態変化を示し、発色のメカニズムを推測した。ミクロンオーダーの中空粒子は、中空粒子表面での光の反射に加えて、中空粒子の殻と内部の空気層の屈折率差により光が反射し、その結果として光が干渉し構造色を発現する薄膜干渉と考えられる。

3.3 光沢分布

変角光沢計により測定した光源の入射角が $20^{\circ} \sim 75^{\circ}$ の正反射光沢度の分布を図8に示した。0.23 μm の密実粒子は 20° と 75° の正反射角に光沢度のピークが見られ、他の粒子は 75° の正反射角に光沢度のピークが見られた。特に2.20 μm の中空粒子はミクロンオーダーの凹凸面が影

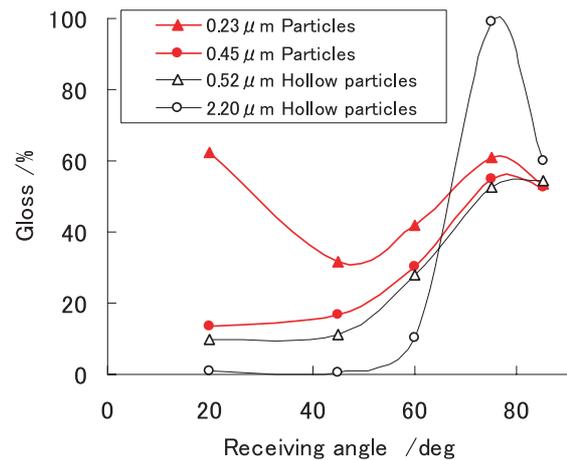


Figure 8 Gloss distribution of accumulation layer.

響し 60° までの光沢度は0%に近いマット調であったが、 60° から 75° に掛けて急激な光沢度の上昇を示す結果となった。このことは、中空粒子の殻の屈折率と内部の空気層の屈折率の違いにより、光の反射が臨界角に達した

Table 2 Surface roughness of the bases and their gloss of accumulation layer

Base materials	Surface roughness of the bases	Coating weight (g/m ²)	Surface gloss at 75°				
	Ra (μm)		Base materials	Particles		Hollow particles	
				0.23 μm	0.45 μm	0.52 μm	2.2 μm
				(%)			
Polyester film	0.3	4.0	70	61	55	53	99
Synthesized paper	1.2	↓	25	83	56	64	99
Art paper	0.4		79	86	55	51	95
Fine paper	3.2		9	41	28	28	78

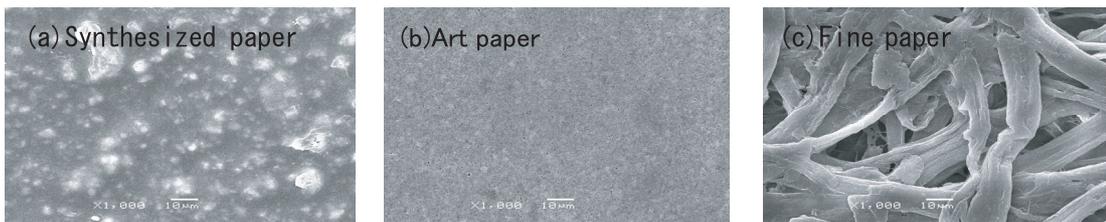


Figure 9 Surface SEM images of base papers.
(a) Synthesized paper, (b) Art paper, and (c) Fine paper

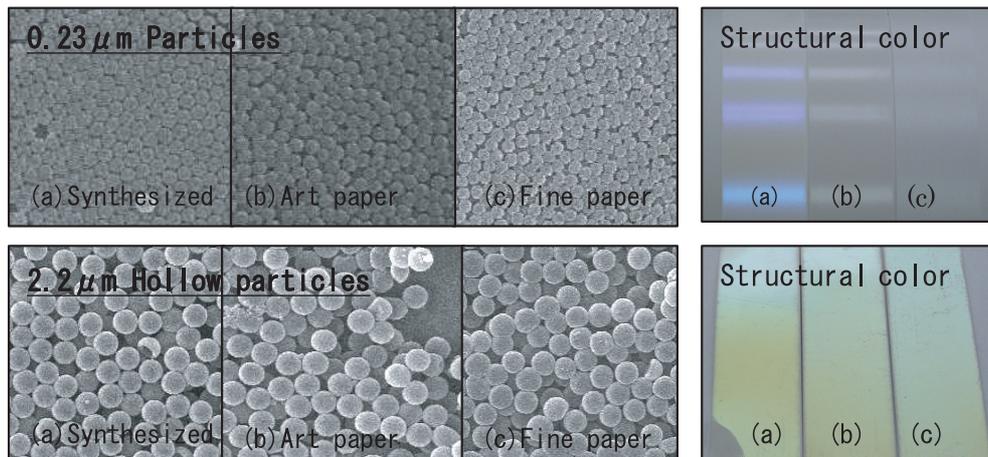


Figure 10 SEM images of each accumulated particles on kinds of base paper and structural color using (a) Synthesized paper, (b) Art paper, and (c) Fine paper.

ものと考えられる。

3.4 基材の表面粗さの影響

基材表面の粗さが及ぼす構造色、光沢への影響を確認するために市販アート紙、合成紙、原紙を用いて検討した。それぞれの基材に塗工した集積層表面の中心線平均粗さ(Ra)と平均傾斜角(S-Y-Ra)および、75°正反射光沢度を表2に示した。図9には基材表面の反射電子像を示した。図10には0.23 μm密実粒子と2.20 μm中空粒子の集積層表面の反射電子像と構造色写真を示した。左のサンプルから合成紙、アート紙、原紙に塗工した集積層表

面の反射電子像とそれぞれの構造色写真である。図11には、それぞれの集積層表面の反射スペクトルを示した。結果として、0.23 μmの密実粒子の集積層は、合成紙やアート紙のような基材の表面が平滑な場合は高い光沢度を示すが、アート紙のような吸水性のある基材では規則正しい集積層ではなく、構造色も発現しにくくなると考えられる。一方、2.20 μm中空粒子は、アート紙や原紙のような非常に粗い基材を用いても高い光沢度と分光反射率強度および構造色を発現する結果であり、中空粒子の殻の厚みに起因する薄膜干渉により構造色が発現し臨界角により

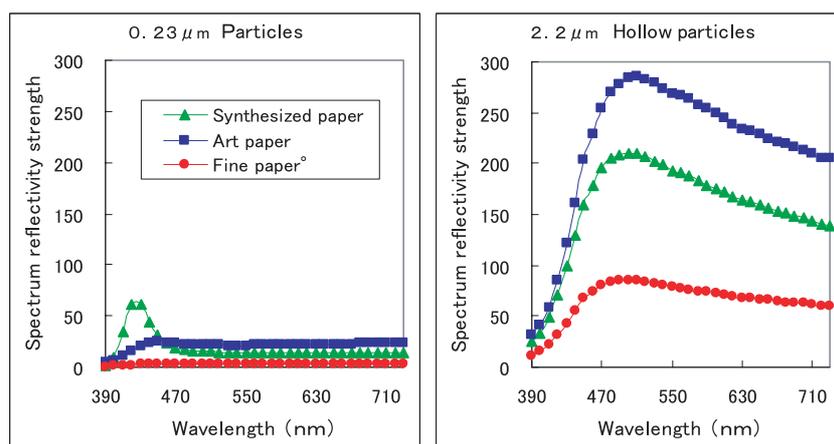


Figure 11 Reflective spectra of accumulation layer using Synthesized paper, Art paper, and Fine paper.

光沢が発現したと考えられる。

4 まとめ

粒子径が可視光の波長領域以下の密実粒子や中空粒子の規則正しい集積層は、粒子径や光の入射角の違いにより構造色が変わることが分かった。また、密実粒子水分散体の乾燥過程での状態変化から、乾燥して粒子間距離が短くなるに従って、波長の短い構造色に変化することが確認できた。これらは、ブラッグの法則に基づく光の挙動により構造色が変わっていると考えられる。

一方、粒子径が可視光の波長を大きくこえるミクロン領域(2200 nm)の中空粒子は、光の入射角が60°以上、特に75°付近から綺麗な構造色を発現することが分かった。また、集積層表面の光沢も、光の入射角が75°付近になると鏡面光沢となることが分かった。このことは、中空粒子水分散体の乾燥過程での状態変化から推測すると、中空粒子の殻と内部の空気層との間で起こる光の挙動(薄膜

干渉、臨界角)が影響し、構造色と光沢を発現していると考えられる。このような光の挙動を示す、ミクロンオーダーの中空粒子集積層表面の構造色や光沢は、基材の粗さの影響を受けにくい特徴があることが分かった。

参考文献

- 1) 松本喜代一: 繊維学会誌, **47**, 384(1991)
- 2) 大久保恒夫: “美しいコロイド結晶の世界”, O plus E, **23**, 307(2001)

発表先

- 1) T. Watanabe, K. Tsukimawashi, O. Ishikawa: the 14th Polymeric Microspheres Symposium November 8-10, **14** (2006), p. 137
- 2) T. Watanabe, K. Tsukimawashi, O. Ishikawa: the 50th 2007 JAPAN TAPPI Annual Meeting, **50** (2007)