

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-994

(P2012-994A)

(43) 公開日 平成24年1月5日(2012.1.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 25/20 (2006.01)	B 3 2 B 25/20	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30 B	4 J 0 0 2
C 0 8 L 83/04 (2006.01)	C 0 8 L 83/04	
G 0 1 L 1/24 (2006.01)	G 0 1 L 1/24 Z	
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00 1 0 1	
審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 11 頁)		

(21) 出願番号	特願2011-165348 (P2011-165348)	(71) 出願人	301023238
(22) 出願日	平成23年7月28日 (2011.7.28)		独立行政法人物質・材料研究機構
(62) 分割の表示	特願2004-204109 (P2004-204109)		茨城県つくば市千現一丁目2番地1
	の分割	(72) 発明者	不動寺 浩
原出願日	平成16年7月12日 (2004.7.12)		茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
			行政法人物質・材料研究機構内
		(72) 発明者	澤田 勉
			茨城県つくば市千現一丁目2番地1 独立
			行政法人物質・材料研究機構内
		Fターム(参考)	4F100 AK12B AK52B AN00A AT00A BA02
			BA03 BA07 CB00C JN28 YY00B
			4J002 BC032 CP031 GP00

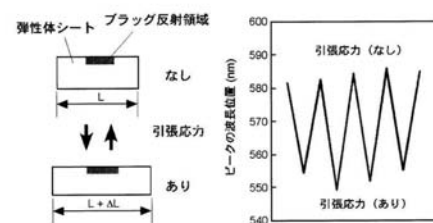
(54) 【発明の名称】 引張応力により構造色が変化する周期構造を有する弾性体材料

(57) 【要約】

【課題】 高価な測定器を使用することなく、簡単に視覚的に視認することができる安価で全く新しいタイプの新規なひずみセンサーや、光の伝播を阻害するヒューズ素子、簡易型の重量計といった各種機能性部材や、機器類、各種玩具等各種分野に使用されうる構造色変化型弾性体材料を提供しようというものである。

【解決手段】 本発明による弾性体材料は、弾性体シートと、弾性体シートの表面に位置するブラッグ反射領域とを含み、ブラッグ反射領域は、空間的かつ周期的に配列された粒子径が揃った単分散粒子と、単分散粒子間および単分散粒子の周りに位置する弾性体とを含み、単分散粒子がポリスチレン粒子であり、弾性体がポリジメチルシリコーンジェルである。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

弾性体シートと、
前記弾性体シートの表面に位置するブラッグ反射領域と
を含む弾性体材料であって、
前記ブラッグ反射領域は、
空間的かつ周期的に配列された粒子径が揃った単分散粒子と、
前記単分散粒子間および前記単分散粒子の周りに位置する弾性体と
を含み、
前記単分散粒子がポリスチレン粒子であり、前記弾性体がポリジメチルシリコーンジェ
ルである、弾性体材料。

【請求項 2】

前記単分散粒子の空間的かつ周期的な配列が、可視光から近赤外光領域でブラッグ反射
の条件を満たすことを特徴とする、請求項 1 に記載の弾性体材料。

【請求項 3】

前記弾性体材料に引張応力を印加した場合、前記弾性体材料の長手方向の長さの伸び率
と、前記単分散粒子の周期の変化量とは比例関係を満たすことを特徴とする、請求項 1 な
いし 2 の何れか 1 項に記載の弾性体材料。

【請求項 4】

前記単分散粒子の粒径が、150～750nmの範囲である、請求項 1 ないし 3 の何れ
か 1 項に記載の弾性体材料。

【請求項 5】

フィルム状の形態に加工され片面に接着剤あるいは接着シートを有し、シールとして対
象物に貼り付けることを容易にした、請求項 1 ないし 4 の何れか 1 項に記載の弾性体材料
。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、引張応力により構造色が変化する周期構造を有する弾性体材料に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、屈折率の異なる 2 種類の高分子を積層することによって色調の変化する積層型高
分子ポリマーが提案、報告されている（例えば、非特許文献 1、2 参照）。この積層型ポ
リマーは、構成する高分子ポリマーの種類や各層の膜厚を制御することによって任意の構
造色が呈され、かつ変化することから各種装飾材料に使用される色調変化材料として注目
されている。しかし、この提案されてなる構造色変化材料は、塑性変形を起こすことによ
り引張応力が印加されると構造色が変化するが、その変化は不可逆的であり、そのため初
期の構造色へ戻すことができないものであった。

【0003】

これに対して、上記積層型材料とは別のタイプの構造色変化材料も知られている。すな
わち、粒子間をハイドロゲルで充填した水分を多量に含んだコロイド結晶からなる材料
であって、圧縮応力が加えられると色が変わるタイプのもので、各種学術文献に提案、
報告されている（非特許文献 3、4）。しかしながら、このようなハイドロゲルタイプ
の構造色変化材料は弾性率が低いこと、その色調の変化は引張応力ではなく圧縮応力を利
用することで構造色の変化が可能となっているものであった。そのため、構造色が変わ
る条件が限られ、使用できる場所や状況などに大きな制約を与え、使用形態に自ずと制限
があった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

10

20

30

40

50

このような状況に鑑み、本発明者らにおいては色調変化型材料における材料設計において、上記従来技術による材料のように色調の変化が不可逆的であったり、使用形態に制約があったりするといった不都合のない、すなわち、どのような状況、環境においても応力が加えられると有効に作動し、可逆的に弾性変形し、歪や引張応力あるいは圧縮応力に対しても可逆的に構造色が変化し、ひずみ変形をはじめ各種応力を可視光の変化で容易に認識することができる新材料を提供しようというものである。

【0005】

さらに、この特有な色調変化現象を積極的に利用することによって単に装飾材料としての使用に止まらず、例えば、特段の高価な測定器を使用することなく、簡単に視覚的に視認することができる安価で全く新しいタイプの新規なひずみセンサーや、光の伝播を阻害するヒューズ素子、簡易型の重量計といった各種機能性部材や、機器類、各種玩具等各種分野に使用されうる弾性体材料を提供しようというものである。さらにまた、この弾性体シートを対象物に貼り付け、スペクトル分析によって弾性体の変形量を測定し、以って対象物の変形や歪変化を検出する新技術を提供しようというものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

そのため本発明者らにおいては、前記目的に添った条件を満たす色調変化型材料を提供しようというものであり、鋭意研究をした結果、エラストマー（弾性体）中に単分散粒子を光の波長程度の周期構造を以って規則的に配列させることによって、弾性体に加えられる応力によって弾性変形を生じると共に、構造色が可逆的に変化しうることを見出したものである。本発明は、この知見に基づいてなされたものであり、その構成は以下に記載のとおりである。

【0007】

本発明による弾性体材料は、弾性体シートと、前記弾性体シートの表面に位置するブラッグ反射領域とを含み、前記ブラッグ反射領域は、空間的かつ周期的に配列された粒子径が揃った単分散粒子と、前記単分散粒子間および前記単分散粒子の周りに位置する弾性体とを含み、前記単分散粒子がポリスチレン粒子であり、前記弾性体がポリジメチルシリコーンジェルであり、これにより上記課題を達成する。

前記単分散粒子の空間的かつ周期的な配列が、可視光から近赤外光領域でブラッグ反射の条件を満たしてもよい。

前記弾性体材料に引張応力を印加した場合、前記弾性体材料の長手方向の長さの伸び率と、前記単分散粒子の周期の変化量とは比例関係を満たしてもよい。

前記単分散粒子の粒径が、150～750nmの範囲であってもよい。

フィルム状の形態に加工され片面に接着剤あるいは接着シートを有し、シールとして対象物に貼り付けることを容易にしてもよい。

【発明の効果】

【0008】

本発明による弾性体材料は、空間的かつ周期的に配列された単分散粒子と、単分散粒子間およびその周りに位置する弾性体とを含むものであり、引張応力により弾性体が弾性変形し、その弾性変形に応じて単分散粒子の配列周期が所定の収縮率で収縮する。その結果、収縮後の単分散粒子の配列周期に対応して光がブラッグ反射をするため、構造色変化を発現することができる。単分散粒子の分散媒として弾性体を用いているため、引張応力を除去すれば、本発明の材料は初期状態に容易に戻り得る。したがって、可逆的弾性変形を有し、それによって色調も可逆的に変化する材料を提供することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】 周期構造を有する弾性変形材料の構成と構造色変化の原理を示す図

【図2】 走査電子顕微鏡にて撮影した弾性変形材料のブラッグ反射領域の微細構造を示す図

【図3】 ブラッグ反射領域を有する弾性体を引張応力によるピーク変化の様子を示す図

【図 4】引張応力のある状態とない状態のブラッグ反射波長位置とその繰り返しを示す図
【図 5】引張歪み（伸び率）とブラッグ反射のピーク波長の関係を示す図
【図 6】周期構造を有する弾性変形材料の作製プロセスを示す図
【図 7】引張応力による光量変化を利用した歪みセンサーを模式的に示す図
【図 8】引張応力による光量変化を利用した面状の歪みセンサーを模式的に示す図
【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、図面および実施例を参照して本発明の実施の形態を詳述する。ただし、これらの図および実施例はあくまでも本発明を説明するための一つの具体例であって本発明はこれによって限定されるものではない。

【実施例】

【0011】

実施例 1；

応力を加えることによって可逆的に弾性変形し、この変形量によって色調が可逆的に変化する弾性体材料を作製した。まず、単分散ポリスチレン粒子（PS）サスペンション（粒子径 202 nm、Polysciences 社、水系溶媒）を用意し、サスペンションを基板上にキャストし、コロイド結晶の立方最密充填構造体を膜状に形成した。その後、予め用意しておいた 2 種類のポリジメチルシリコーン（PDMS）ジェルの前駆体ポリマー溶液（原液粒子濃度 2.5 wt % を 2 ～ 5 倍に純水で希釈して使用）を膜状のコロイド結晶に流し込み、該結晶を覆った。室温で 24 時間かけて固化させた後、さらに 50℃で 3 時間、熱処理を行うことで、このコロイド結晶の隙間に前駆体ポリマーを浸透、固化させて粒子間にポリジメチルシリコーン（PDMS）ジェルを粒子間に充填した。さらに、さらにこの操作を繰り返すことによって、粒子間に存在する PDMS ジェル量を増加させる。その結果、粒子間の間隔が拡大された試料を作製することが出来た。この作製方法は後述する図 6 およびその説明でも取り上げ、詳しく説明する。図 1 は、こうして形成、作成されたコロイド結晶弾性体に引張応力が作用し、これによって弾性変形が生じ、配列したコロイド結晶の周期構造が変化する様子を原理的、模式的に示す図である。すなわち、図 1 によると粒子配列の周期構造 d_0 が引張応力により PDMS ジェルが弾性変形し、周期構造が d に収縮する。色が発現し、変化する理由は、この周期構造に対応し光がブラッグ反射し構造色を呈することによる。この周期が弾性変形によって変化するため構造色がブルーシフトするものである。そして、この構造色の変化は応力を取り除くと初期状態に可逆的に戻るよう変化するものである。

【0012】

図 2 は、粒子径 202 nm の PS 粒子とその粒子間を PDMS ジェルで充填した本発の弾性体材料の微細構造を走査型電子顕微鏡によって観察した際に得られた像（スケールバーは 500 nm）であり、図 3 は、図 2 に示す試料に引っ張り応力を印加し、引張応力印加の前後におけるブラッグ反射ピークの変化を示したスペクトルである。図 3 によると、応力を印加するとピークがブルーシフトし、応力を除くと初期の位置に復帰することが示されている。さらに、図 4 は、前述して作製されたコロイド結晶弾性体に引っ張り応力印加の有無によるブラッグ反射波長領域の位置的变化とその規則性を示すものである。この図によると弾性体の弾性変化に対応してピークは繰り返し移動することが示されているものである。このことから、上記コロイド結晶弾性体は、弾性変形を繰り返すと構造色も可逆的に変色できることを示している。

【0013】

なお、上記実施例では、単分散ポリスチレン粒子（PS）サスペンションを用意し、サスペンションを基板上にキャストして、コロイド結晶を得、その後液状の弾性体材料を流し込んで、コロイド結晶粒子間に弾性体を充填して製造しているが、本発明の対象とする色調変化型弾性体材料は、この製造方法に限定されるものではない。すなわち、本発明の狙いは、可逆的に弾性変形し、印加される応力に応じて色調も変化するものであるから、この目的を達成しうる限りは先行技術において示されているコロイド結晶の製造手

段でも、適用可能であり、本発明の材料を提供する手段として含むものである。

【0014】

実施例 2；

図 5 は、前記作製したコロイド結晶弾性体の伸び率とブラッグ反射光のピーク波長の変化量の関係をグラフに表したものである。

この図によると、伸び率と波長ピーク位置との関係は、伸び率 20 % 以内で比例関係にあり、弾性体の歪み・変形量はブラッグ反射光波長のシフト量を知ることによって知ること、すなわち、測定することができる。図 5 中、A は異なる伸び率におけるブラッグ反射ピークを重ねてプロットした。一方、B はそのピーク位置を伸び率との関係をプロットした。比例関係が成立する条件に基づき、この原理を利用することによって、簡易型の歪み・変形センサーへ応用できる。

10

【0015】

実施例 3；

次に、構造色を呈する弾性体の作製方法を、専らその作製プロセスを示す図 6 に基づいて説明する。

【0016】

まず、粒子径が揃った (CV 値が 1.1 %) PS の単分散粒子 (202 nm、Polyscience 社製) PS サスペンション液 (水溶液サスペンション、初期濃度 2.5 wt % を純水で 2 ~ 5 倍に希釈した) を用意した。次いで、親水化処理したマイラーフィルム上に該 PS サスペンション液を滴下した (図中、工程 1)。この場合、滴下量はサスペンションが基板全体を覆い、かつ液が基板からはみ出さない量とする。その後、シリコンオイルでサスペンションの上面を被覆し、この状態で水を蒸発させた。この操作によって PS 粒子は自己集積し、基板上にコロイド結晶が得られる (図中、工程 2)。得られたコロイド結晶は、その粒子間にはもとの分散媒 (水) は蒸発してなく、PS 粒子が規則的かつ密に自己集積して配列している。以上の工程からなるコロイド結晶の生成プロセスについては学術論文 (例えば、非特許文献 5 参照) にもその詳細が報告、開示されている。

20

【0017】

以上の工程に続き、得られたコロイド結晶に PDMS 前駆体ポリマー溶液を加えた。この操作によって、結晶化したポリスチレン粒子間には PDMS 溶液が浸透し、ジェルへと変質固化し、PDMS ジェルによるコンポジットが形成される (図中、工程 3)。こうして得られたコンポジット中のコロイド結晶は、PS 粒子が規則的かつ密に配列した状態を保っていることは勿論であるが、該一度の浸透操作によっては、結晶粒子は PDMS の変形に対して追従性に乏しく、そのため構造色発現性に乏しい場合があるが、その原因は、粒子間距離が小さく、弾性材料と粒子間との関係が十分でないことに起因するものである。このような場合、初期の粒子間距離を適正な距離に広げておく必要がある。すなわち、コンポジット中の PS 粒子間距離を広げることによって、各粒子は PDMS ジェルの引っ張り応力による変形に追従し、これによって PS 粒子の配列周期が応力に応じて減少し、構造色の多様な変化が発現する。初期粒子間距離を適正な範囲に広げるためには、前記 PDMS を浸透、およびまたは固化する操作を繰り返すことによって、粒子間隔を拡大することができる。202 nm の PS 粒子ではこの操作により弾性体は緑色から赤色へと構造色がレッドシフトした。図 6 中、工程 4 は、この粒子間距離を拡大する操作を示しているものである。こうして作製されたシートは、弾性を有しており、基板から剥離させることによって自立した膜が作製される (図中、工程 5)。以上のプロセスによって、本発明の色調変化型弾性体材料をシート状に作製することができる。得られた弾性シートは、PS 粒子が一定の規則性、周期性を以て配列した構造を有し、その粒子間隔は、図 1 に示すように一定のギャップを有した微細構造を形成していることが確認された。また、この弾性体の構造色は、赤色を呈しているものであった。これに引っ張り応力を作用させたとところ、色は次第に緑色に変化していった。また、応力を解除したところ、元の形、赤色に戻った。すなわち、可逆性のある構造色変化型弾性体を提供することが出来た。

30

40

【0018】

50

実施例 4 ;

実施例 3 の P S 粒子を、粒子径を変えた以外は、全く同じ条件、プロセスで弾性体を作製した。すなわち、粒子径 175 nm の粒径の揃った P S 単分散粒子を用意し、実施例 3 と同様の条件、プロセスを適用した。その結果得られた弾性体は、構造色が緑色を呈した弾性体を得られた。この弾性体に引っ張り応力を与えたところ、色が次第に青～紫色に変化し、応力を解除したところ元の形、色に復元した。実施例 3 同様、可逆性のある構造色変化型弾性体を提供することが出来た。

【0019】

実施例 5 ;

次に、本発明の弾性体を利用して、弾性体に印加される応力の有無によって、ブラッグ反射ピーク位置がシフトする現象を光スイッチに応用した実施の態様について図 7、図 8 に基づいて詳述する。すなわち図 7 は、ブラッグ反射ピークのシフトを利用した光スイッチ素子の設計例とその動作原理を示すものである。図 7 において、光スイッチは、半導体レーザー、本発明による弾性体、および光検出装置から少なくとも構成される。弾性体に印加する引張応力の有無によって、ブラッグ反射ピークが移動することは、図 4、図 5 およびそれらの説明から明らかにした。図 7 において、使用する半導体レーザーの波長（斜線領域）を適切に設定することで光量の変化を利用したスイッチを実現できる。図ではピークの波長と半導体レーザーの波長が重なった場合（すなわち、引張り応力が加わっていない場合）、レーザー光はブラッグ反射するため透過光量が小さい（この状態を ON とする）。一方、応力が掛かった状態では、ブラッグ反射ピークが低波長側へ移動するためレーザー光はほとんど透過する（この状態を OFF とする）。このように弾性体に引張応力が加わっているか、いないかを半導体レーザーの透過光量に対応させる光スイッチとして利用できる。図 8 は面状に配置し応力が掛かった場所を特定することができる。弾性体はセンサー部に設置しアレイ状に配列させ、センサー部の連結は光ファイバーで格子に連結されている。図のように局所的に応力が印加した領域では光の透過量が増加し、X2 と Y2 が共に OFF であると分かる。その他のラインは全て ON であるので光は透過することができない。その結果、応力が局所的に加わっている場所を特定できる。

【0020】

以上述べたように、本発明の弾性体は、可逆的な弾性変形を示し、応力に応じて特有な色調の変化あるいは透過光量の変化等特有な光学的性質を有することから、実施例にも示すように各種センサー、光スイッチ等に使用することが出来る。勿論、これらの用途に限定される理由はなく、該特有な性質を利用することが出来る限り、特に制限はないし、本発明の態様として含むものである。

【産業上の利用可能性】

【0021】

本発明は、極めて簡単に作製することが出来、応力が印加されることによって色調が可逆的に変化する弾性体材料を提供するものである。本弾性体は、実施例にも示すように色調の変化によって歪みを視覚的に視認することが出来る歪みセンサーとして供することを始め、光スイッチや簡易型の重量計といった各種機能性部材や、機器類、各種玩具等各種分野に使用されうる弾性体材料を提供するものであり、各種技術分野において今後大いに使用され、産業の発展に大いに寄与することが期待される。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0022】

【非特許文献 1】 T. C. Wang et al., Adv. Mater. vol. 14, p. 1534, (2002)

【非特許文献 2】 C. Osuji, Adv. Functional Mater. vol. 12, p. 753, (2002)

【非特許文献 3】 Y. Iwayama et al., Langmuir vol. 19, p. 977, (2003)

10

20

30

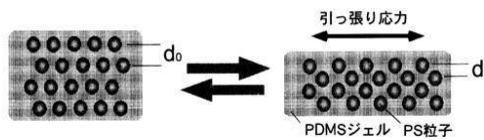
40

50

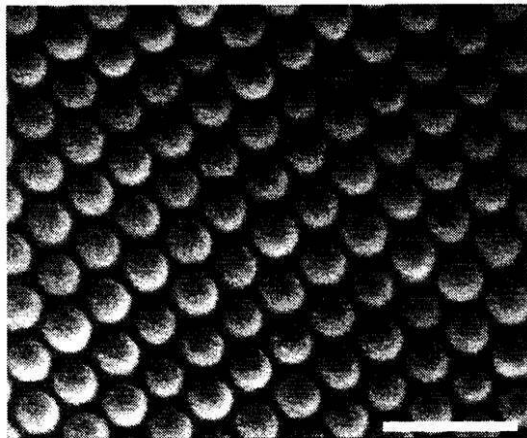
【非特許文献4】S. H. Foulger et al., Adv. Mater. vol. 15、p. 685、(2003)

【非特許文献5】H. Fudouzi “Fabricating high quality opal film with uniform structure over large area”, J. Colloid Interface Science, 275, 277-283, 2004.

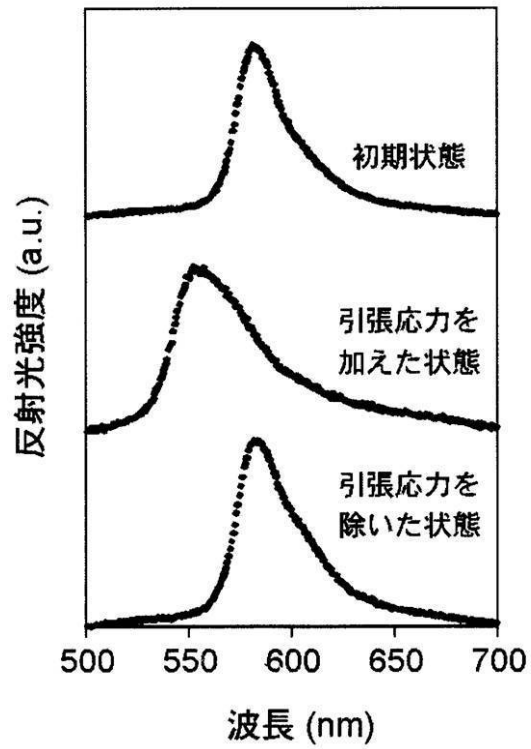
【図1】



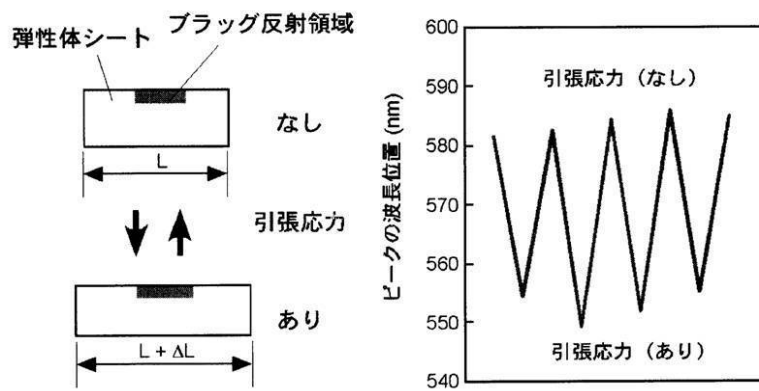
【図2】



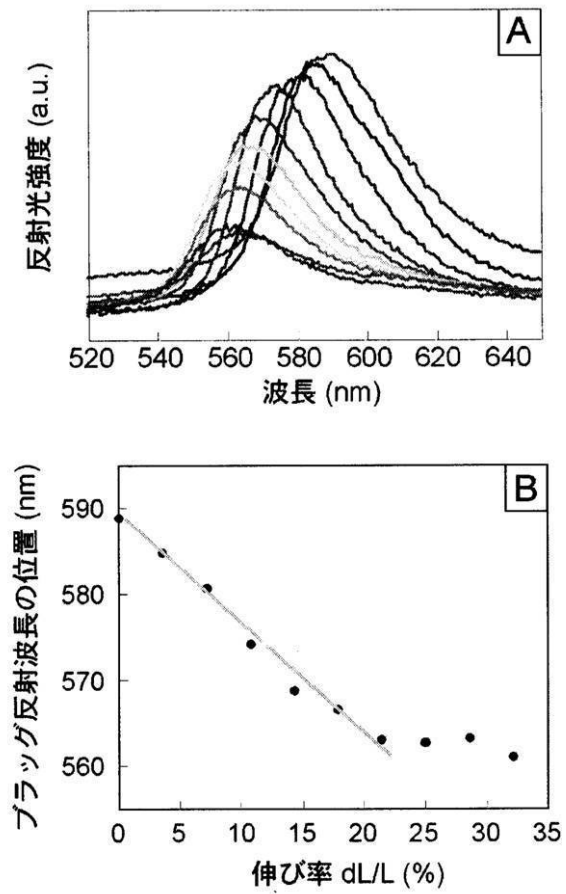
【図 3】



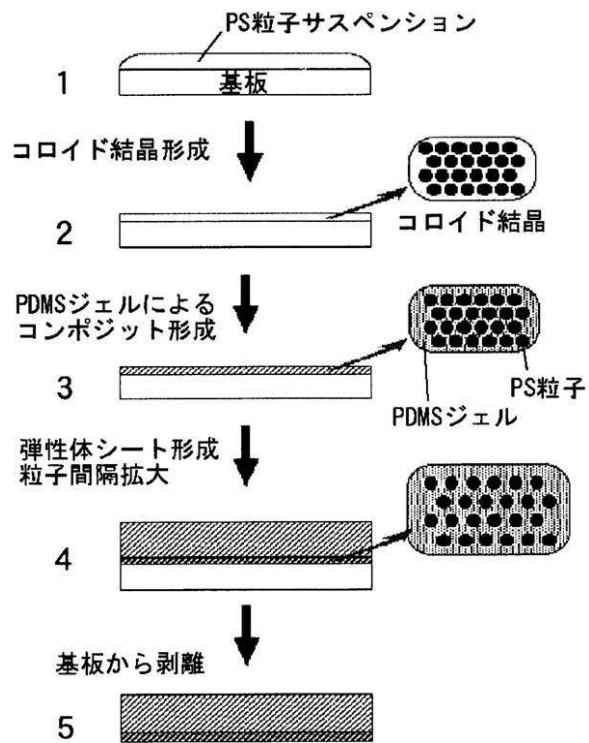
【図 4】



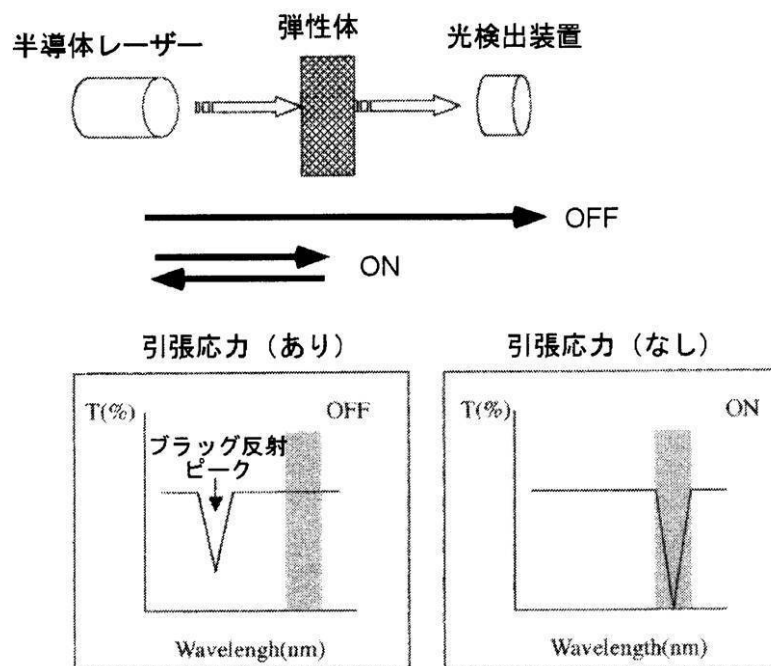
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【図 8】

