

氏名	高橋 敦
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記号番号	博理工乙第 189 号
学位授与年月日	平成 22 年 9 月 17 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	構造色材料の熱および強磁場による配列制御
論文審査委員	委員長 教授 小林 秀彦 委員 教授 永澤 明 委員 教授 平塚 信之 委員 教授 廣瀬 卓司

## 論文の内容の要旨

情報化社会の発展と共に、視覚化、ビジュアル化による情報伝達の手段が増加する中で、色の果たす役割はますます重要になってきている。色は光源色と物体色の二つに分類でき、この違いは自ら発光するか否かである。光源色はランプなどが発する光の色であり、物体色は印刷インキで刷った色や繊維の色はもとより、植物の色や空の色といった自然の色も含んでいる。また、物体色には色素による着色のほかに、物質の微細構造による発色がある。この発色は構造色と呼ばれ、着色によらない色の表現手段として注目されている。

構造色は微細なナノ構造に基づく光の回折、干渉、屈折、散乱に由来しており、例えばコンパクトディスクは回折格子、シャボン玉は薄膜干渉によって発色している。色素や染料をまったく使わず発色させることのできる構造色は、自然界では玉虫や蝶などの昆虫の羽の色などに多くみられ、これらの生物を模倣した構造色材料の開発もおこなわれている。産業用途で既に使われている構造色材料には、コレステリック液晶やパール顔料がある。これらの材料の色の表現に多様性を付加できれば、構造色材料の用途を広げることになり産業上の意義は大きい。

以上の背景のもと、本論文は構造色材料の熱および強磁場による配列制御の確立を目的として、新規に合成したコレステリック液晶性化合物について熱による配列制御および紫外線硬化性樹脂に分散したパール顔料粒子の強磁場による配列制御の研究を遂行したものである。

コレステリック液晶はらせん状の構造をとり、その周期的な分子配列に基づく構造色を示すのが特徴である。この化合物の中には、液晶状態から急冷することでガラス状態になり、分子配列が固定化されて液晶状態の構造色を記録できる物質の報告例がある。固定化された配列は再び加熱すると液晶状態となる可逆的な性質をもっているため、熱応答性カラー・リライタブル記録材料への利用が期待できる。リライタブル記録材料とは、エネルギー（熱、光、電界など）を与えて情報を記録した後、その情報を保持することができ、再びエネルギーを加えると情報が消去されるという、情報の記録、保持、消去の繰り返しが可能なのである。既に各種カードなどの表示材料に実用化されている。

本研究では、分子配列によって構造色を呈し、その色を固定化できるコレステリック液晶に着目し、新規な中分子液晶化合物を合成した。また、水素結合を導入した中分子液晶を設計して、新規な化合物も合成した。これらの合成した化合物について、熱により分子配列を制御し、その配列を急冷操作で固定化すること

を試みた。その結果、液晶状態の分子配列であるらせんピッチは熱によって制御でき、その配列状態を固定化できた。温度を変化させるとらせんピッチが連続的に変わり、同一の成分で多色表現が可能であった。また固定化後の常温での保存安定性も良いことがわかり、カラー・リライタブル記録が可能であるという結果を得た。

構造色を呈するパール顔料は、雲母、シリカ、アルミナなどに酸化チタンや酸化鉄などの金属酸化物を被覆した鱗片状をしており、機械的物性に優れ化学的にも安定なので、印刷インキに用いるほかには自動車や家具の塗装、化粧品などに使用されている。これらは真珠のような美しい光沢感やメタリック調を表現できるので、高級感や金属のような素材感の付与に使われている。パール顔料の色の見え方には角度依存性があり、形状異方性がある鱗片状顔料粒子の配列を制御することができれば、通常の印刷や塗膜ではできない新たな意匠性の付与が期待できる。

本研究では、パール顔料粒子の配列を制御する方法として強磁場を使う配向技術に着目し、強磁場による配列制御で既存の材料に新たな機能性を付与させることを試みた。その結果、紫外線硬化性樹脂にパール顔料を分散させた状態で強磁場を作用させて顔料粒子の配列を制御した後、紫外線照射によって分散媒である樹脂を硬化させることで、制御した配列を崩すことなく固定化ができ、これまでの印刷方式ではできない新しい意匠性の高い表現ができることを見出した。さらにパール顔料を使ったパターン化の取り組みとして、磁気モジュレータの形状を転写した模様を作製に成功した。磁気モジュレータは、強磁性体のエッチングにより作製可能であることから、エッチングを利用しているグラビア製版などの従来の印刷技術の利用も期待できる。また、同一の磁気モジュレータを用いてもパール顔料の磁化率によって異なった見え方をする模様や、塗膜中の顔料だけが移動するため塗膜表面は平坦でも立体感のある模様など、従来の印刷方式では表現のできない視覚効果を得ることができた。

以上のように、本研究では、新規に合成したコレステリック液晶性化合物について熱による配列制御を試みた結果、温度を変えることで任意の色が固定化でき、カラー・リライタブル記録ができることを見出した。また、強磁場によるパール顔料粒子の配列制御によって、立体感があるパターンなど意匠性の高い多様な表現ができることを見出した。これら構造色材料の熱や強磁場による配列制御による成果は、今後の構造色材料の工業的利用に大きく貢献できると考えられる。

## 論文の審査結果の要旨

当学位論文審査委員会は、当該論文の発表会を平成22年7月21日に公開で開催した。発表後、公開の質疑応答により論文の内容に関する審査を行った。以下に審査結果を要約する。

本論文は、構造色材料の熱および強磁場による配列制御の確立を目的として、新規に合成したコレステリック液晶性化合物の熱による配列制御および紫外線硬化性樹脂に分散したパール顔料粒子の強磁場による配列制御ならびに磁気モジュレータの形状のパール顔料への転写の研究を遂行したものである。全体は6章からなり、第1章は序論、第2章は中分子化合物の合成と液晶性、第3章は合成した中分子化合物の熱による配列制御と固定化、第4章はパール顔料の磁場による配列制御と固定化、第5章はパール顔料へのパターン転写、第6章は総括である。

第1章では、構造色、コレステリック液晶、パール顔料について概観したのちに、産業上の意義として構造色材料のコレステリック液晶やパール顔料の色表現の多様性の付加と立体感があるパターンなど意匠性の高い多様な表現を利用したカラー・リライタブル記録材料（情報の記録、保持、消去の繰り返し可能な記録材料）について述べている。これらの現状を踏まえて、本研究の位置づけや目的について述べている。コレステリック液晶の中には液晶状態から急冷することでガラス状態になり、分子配列が固定化されて液晶状態の構造色を記録できる物質の報告例がある。固定化された配列は再び加熱すると液晶状態となる可逆的な性質を持っているので、熱応答性カラー・リライタブル記録材料への利用が期待できることを指摘している。また構造色を呈するパール顔料の色見え方には角度依存性があり、形状異方性がある鱗片状顔料粒子の配列を強磁場により制御することができれば、通常の印刷や塗膜ではできない新たな意匠性の付与が期待できることに言及している。

第2章では、分子配列によって構造色を呈し、その色を固定化できるコレステリック液晶に着目した新規な中分子液晶化合物の合成と液晶性について述べている。また、水素結合を導入した中分子液晶の設計と新規な化合物の合成と液晶性についても述べている。

第3章では、2章で合成した化合物の分子配列を熱により制御し、その配列を急冷操作で固定化することを試みた。その結果、液晶状態の分子配列であるらせんピッチは熱によって制御でき、その配列状態を固定化できることを明らかにした。すなわち、温度を変化させるとらせんピッチが連続的に変わり、同一の成分で多色表現が可能となる。また固定化後の常温での保存安定性も良いことがわかり、カラー・リライタブル記録ができる結果を見出した。

第4章では、雲母、シリカ、アルミナなどに酸化チタンや酸化鉄などの金属酸化物を被覆した鱗片状のパール顔料の色見え方に角度依存性があることと、形状異方性がある鱗片状顔料粒子の配列が制御できれば、通常の印刷や塗膜ではできない新たな意匠性を付与できることを明らかにしている。パール顔料粒子の配列を制御する方法として強磁場を使う配向技術に着目し、強磁場による配列制御で既存の材料に新たな機能性を付与させることを試みた。その結果、紫外線硬化性樹脂にパール顔料を分散させた状態で強磁場を作用させて顔料粒子の配列を制御した後、紫外線照射によって分散媒である樹脂を硬化させることで、制御した配列を崩すことなく固定化に成功した。これにより、これまでの印刷方式ではできない新規な意匠性の高い表現手法を見出すことができた。

第5章では、パール顔料を使ったパターン化の取り組みとして、磁気モジュレータの形状を転写した模様の作製を試み、これに成功している。磁気モジュレータは、強磁性体のエッチングにより作製可能であることから、エッチングを利用しているグラビア製版などの従来の印刷技術の利用も期待できる。また、同一の

磁気モジュレータを用いてもパール顔料の磁化率によって異なった見え方を示す模様や、塗膜中の顔料だけが移動するため塗膜表面は平坦でも立体感のある模様など、従来の印刷方式では表現のできない視覚効果が得られることを明らかにしている。

第6章では、2章から5章で得られた研究成果を要約し、本論文の結論としてまとめるとともに、今後の展望についても述べている。

本論文で述べた主な内容は、既に査読制度のある学術雑誌に4編の論文と1編の解説としてまとめられている。

以上のように本研究では、新規に合成したコレステリック液晶性化合物について熱による配列制御を試みた結果、温度を変えることで任意の色が固定化でき、カラー・リライタブル記録ができることを見出している。また、強磁場によるパール顔料粒子の配列制御によって、立体感があるパターンなど意匠性の高い多様な表現ができることも見出した。これら構造色材料の熱や強磁場による配列制御による成果は、今後の構造色材料の工業的利用に貢献できると考えられることから、当審査委員会は本学位論文が博士（工学）の学位授与に値する十分な研究内容をもつものであると判定した。