
一般セッション(口頭講演)| 新規イメージング

[NI] 新規イメージング Novel Imaging

2018年6月20日(水) 15:40 ~ 16:40 大ホール (けやき会館 一階)

[NI-03] 金属光沢を有する有機薄膜の色調と構造に及ぼす重合条件の影響 Effect of Polymerization Condition on the Color and Structure of Organic Metallic Lustrous Films

*久保 美菜子¹、堀越 健太¹、星野 勝義¹ (1. 千葉大学)

*Minako Kubo¹, Kenta Horikoshi¹, Katsuyoshi Hoshino¹ (1. Chiba University)

当研究室でこれまで行ってきた金属光沢を有する有機薄膜の研究について、薄膜作製用ポリマーの重合条件の検討を行った。3-メトキシチオフェンモノマーに過塩素酸鉄溶液を滴下する重合反応において、滴下速度によって薄膜の色調が異なることがわかった。正反射スペクトル測定によると、滴下時間が短いほど立ち上がり長波長側にシフトし、反射率も高い。脱ドープした重合物のNMR分析により、滴下時間によってチオフェン環の結合状態が変化することも示唆された。本発表では、滴下条件と得られた重合物の量、また薄膜の色調および構造の変化について詳述する。

金属光沢を有する有機薄膜の色調と構造に及ぼす重合条件の影響

久保 美菜子, 堀越 健太, 星野 勝義

千葉大学

Effect of Polymerization Condition on the Color and Structure of Organic Metallic Lustrous Films

Minako Kubo, Kenta Horikoshi, and Katsuyoshi Hoshino

Chiba University

Gold metallic luster is one of the most attractive colors in human arts and crafts. Our group has been studying non-metal gold-like lustrous films of 3-methoxythiophene oligomer. In this study, the effect of polymerization condition on the color and reflectance of 3-methoxythiophene oligomer film was investigated. Specifically, the oxidant acetonitrile solution of iron(III) perchlorate was added to monomer solution while varying the dropping time, t ($t =$ few seconds, 5 min, 20 min, and 60 min). All the films have a good surface smoothness, however, a rough stain was observed in the film at $t = 20$ and 60 min. The reflectance spectrum and the color measurements revealed that the film prepared at $t =$ few seconds was closest in appearance to metal gold.

1. 緒言

金色は貴金属をイメージさせ、金箔などが装飾品のコーティング材料として古くから用いられている。現代においても、金属光沢を持つ金色塗料はパッケージ印刷や自動車などのインテリアの軽量プラスチック材料に高級感をもたらす塗料として使用され、擬似的に金属の外観を与えるところが他の色調とは異なる特長である。現在一般的な金属光沢塗料はアルミニウムなどの金属フレークを溶液中に分散させており、比重が重く分散安定性も低いために使用時に注意が必要であり、また塗料の効率的な使用が可能で近年普及が進む微細ノズルによるインクジェット印刷ではノズルに詰まりやすいことから適用が難しい。軽量化及びインクジェット印刷への適用を目指し有機化合物を用いた金属光沢色塗料の研究はなされているが¹⁻⁸⁾、これまでのところ実用化はされていない。本研究では近年、3-メトキシチオフェンを化学重合して得られたオリゴマーの溶液を塗布・乾燥すると金色の金属光沢を持つ薄膜が得られることが見出された⁹⁻¹³⁾。これまで化学重合における酸化剤の量やチオフェン環のアルコキシ基の鎖長による色調の変化及び電解重合により得られた金属光沢をもつ電解重合膜の特性について報告¹⁴⁻¹⁶⁾してきたが、酸化重合の酸化剤の滴下時間による影響については精査されていなかった。本研究では、酸化剤の滴下時間を変えることによって、得られたオリゴマーからなる薄膜の色調と反射率が異なることが見出されたので、その結果を構造解析を含めて報告する。

2. 実験方法

重合反応としては、3-メトキシチオフェン (0.114 g, 1 mM) をアセトニトリル (10 ml) に溶解し、30 分間の窒素バブリングにより不活性雰囲気下にしたところに、過塩素酸第二鉄 (1.01 g, 2 mM) をアセトニトリル (10 ml) に溶解した溶液を、(a) 瞬時 (数秒)、(b) 5 分、(c) 20 分、及び (d) 60 分の各時間をかけて滴下し、滴下終了後 1 時間攪拌した。

作製した塗布膜の評価は、デジタルマイクロスコプ (KEYENCE、VHX-5000) による外観画像撮影、蒸着アルミニウム基板をベースとした正反射スペクトル測定 (日本分光、MSV-370)、レーザー顕微鏡 (KEYENCE、VK-9700) による表面性状 (粗さ) 測定、分光測色計 (コニカミノルタ、CM-600d) を用いた金蒸着膜との色差測定によって行った。

また、塗布膜内のオリゴマー分子の配向は、薄膜 X 線回折測定 (XRD) により検討した。オリゴマー分子の結合状態については、GPC (JASCO, LC-NET2/ADC、HITACHI, UV-vis Detector, Model: L-4200, Shodex KF-806M×2 本) 及び重ジメチルスルホキシド中での $^1\text{H-NMR}$ (JEOL, ECA500) 測定によっても解析した。

3. 結果および考察

3.1 外観

得られた金属光沢をもつ 4 種類の 3-メトキシチオフェンオリゴマー塗布膜の観察像を Fig. 1 に示す。画像 (a)、(b)、(c) および (d) はそれぞれ、酸化剤の滴下時間が数秒、5 分、20 分、60 分の反応によって得られたオリゴマーから形成された塗布膜の写真である。

* 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33

* 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba, 263-8522, Japan

e-mail: k_hoshino@faculty.chiba-u.jp

滴下時間により、表面形状や色調に違いがあることがわかる。数秒で滴下したときの薄膜がもっとも平滑で色調も金色に近い。5分滴下ではやくすみが生じ、20分と60分の滴下ではステインが見られた。

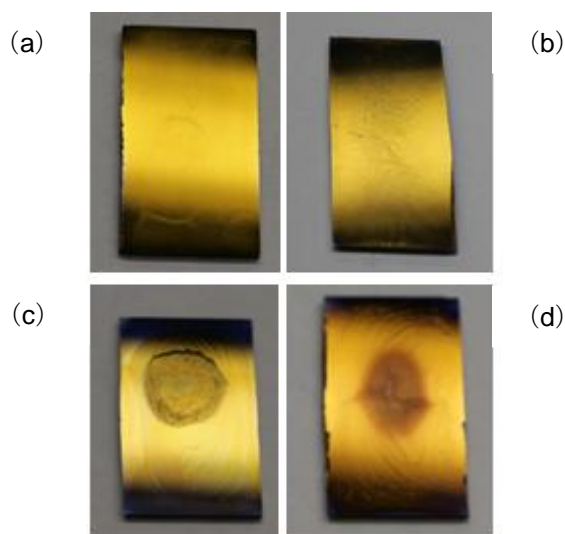


Fig. 1 The photographs of gold-like lustrous films of 3-methoxythiophene oligomers which were polymerized by dropping the oxidant solution for few seconds (a), 5 min (b), 20 min (c), and 60 min (d).

3.2 正反射スペクトル

次に、得られた塗布膜の正反射スペクトル測定を行った。Fig. 2に、滴下時間が数秒 (a)、5分 (b)、20分 (c)及び60分 (d)の条件下で重合されたオリゴマーの塗布膜の正反射スペクトルを示す。

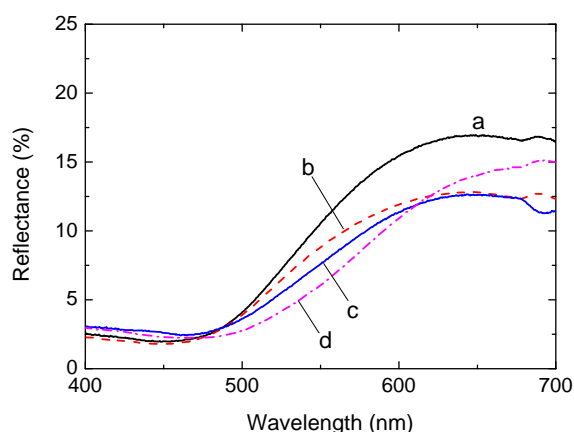


Fig. 2 Specular reflection spectra of lustrous films of 3-methoxythiophene oligomers which were polymerized by dropping the oxidant solution for few seconds (a), 5 min (b), 20 min (c), and 60 min.(d).

4. まとめ

3-メトキシチオフェンの重合条件において、酸化剤の滴下時間を変化させることで塗布膜の色調および正反射スペクトルが変化した。滴下時間が短いほど色調は金属金に近くなることがわかった。

参考文献

- 1) K. Ogura, R. Zhao, H. Yanai, K. Maeda, R. Tozawa, S. Matsumoto, M. Akazome: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 2359–2370 (2002).
- 2) R. Zhao, M. Akazome, S. Matsumoto, K. Ogura: *Tetrahedron*, **58**, 10225–10231 (2002).
- 3) R. Zhao, S. Matsumoto, M. Akazome, K. Ogura: *Tetrahedron*, **58**, 10233–10241 (2002).
- 4) K. Ogura, R. Zhao, M. Jiang, M. Akazome, S. Matsumoto, K. Yamaguchi: *Tetrahedron Lett.*, **44**, 3595–3598 (2003).
- 5) K. Ogura, R. Zhao, T. Mizuoka, M. Akazome, S. Matsumoto: *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 3845–3850 (2003).
- 6) K. Ogura, K. Ooshima, M. Akazome, S. Matsumoto: *Tetrahedron*, **62**, 2484–2491 (2006).
- 7) A. Matsumoto, M. Kawaharazuka, Y. Takahashi, N. Yoshino, T. Kawai, Y. Kondo: *J. Oleo Sci.*, **59**, 151–156 (2010).
- 8) Y. Kondo, A. Matsumoto, K. Fukuyasu, K. Nakajima, Y. Takahashi: *Langmuir*, **30**, 4422–4426 (2014).
- 9) R. Tagawa, H. Masu, T. Itoh, K. Hoshino: *RSC Adv.*, **4**, 24053–24058 (2014).
- 10) R. Tagawa, T. Itoh, H. Masu, K. Hoshino: 85th JSCM Anniversary Conference, Proceedings pp.29–32, October 24–25, 2013, Tokyo, Japan.
- 11) T. Mitogawa, M. Kobayashi, K. Hoshino: Joint Workshop on Chirality in Chiba University and Soft Molecule Activation, March 17, 2016, Chiba University, Chiba, Japan.
- 12) K. Saito, K. Hoshino: 1st TDU-CU Joint Meeting on Imaging Science and Technology, Proceedings pp.41-42, February 26-29, 2016, Chulalongkon University, Bangkok, Thailand.
- 13) 星野 勝義: 色材協会誌, **88**, 101 - 105 (2015).
- 14) T. Tokuda, D. Takamura, K. Hoshino: 66th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Proceedings s07-029, October 4-9, 2015, Taipei, Taiwan
- 15) T. Tokuda and K. Hoshino, *Polym J.*, **48**, 1141-1149 (2016).
- 16) 高村 檀, 徳田 琢也, 星野 勝義: 日本画像学会誌, **55**, 519-526 (2016).
- 17) Y. Takashina and K. Hoshino, *Langmuir*, **34**, 3049-3057 (2018).
- 18) D. Takamura and K. Hoshino, *Chem. Lett.*, **47**, 540-543 (2018).