

3-メトキシチオフェン重合体の
湿式及び乾式製膜による金色調光沢の発現

2022年8月

千葉大学大学院 融合理工学府
先進理化学専攻 物質科学コース
杉浦 聡哉

(千葉大学審査学位論文)

3-メトキシチオフェン重合体の
湿式及び乾式製膜による金色調光沢の発現

2022年8月

千葉大学大学院 融合理工学府
先進理化学専攻 物質科学コース
杉浦 聡哉

目次

第1章 序論

金色調光沢の歴史的背景と文化史・科学史的な意義	1
金色調光沢発現の原理	2
金属含有及び非金属の金色調光沢塗料の特徴及び課題	8
3-メトキシチオフエン重合体の研究と課題	9
本研究の目的	11
本論文の構成	11
第1章の参考文献	12

第2章 試薬、装置、測定方法および原理

はじめに	16
2-1. 試薬	16
2-2. 重合体の合成方法	18
2-3. 塗布液の調製方法	18
2-4. 塗布膜の作製方法	19
2-5. 測定方法	20
第2章の参考文献	24

第3章 3-メトキシチオフエン重合体の溶解挙動とその金色調光沢発現に及ぼす影響

はじめに	25
3-1. 重合体の合成	25
3-2. ハンセンの溶解度パラメータ	27
3-3. 溶解試験及び塗布液の調製	29
3-4. 塗布膜の作製及び膜物性	32
3-5. 膜構造と光沢発現及び色調変化への影響	35
第3章のまとめ	40
第3章の参考文献	42

第4章 3-メトキシチオフエン重合体のラビングによる金色調光沢発現

はじめに	46
------	----

4-1.	重合体の合成	46
4-2.	ブレードラビングによる製膜及び膜物性	47
4-3.	膜構造と光沢発現及び色調変化への影響	53
4-4.	加圧による製膜及び膜物性	59
4-5.	膜構造と光沢発現及び色調変化への影響	64
	第4章のまとめ	66
	第4章の参考文献	67
	研究の総括	70
	今後の展望 有機金色調光沢材料における「機能」と「意匠」を 両立する素材としての可能性について	75
	本研究に関する発表	82
	謝辞	84

第 1 章

序論

金色調光沢の歴史的背景と文化史・科学史的な意義

金色調光沢は有史以来、人類のみならず哺乳類、果ては鳥類や昆虫に至るまで、生物は常にその輝きに否応無く魅了され続けてきた。数多くの生物種が、その巣に金属光沢のある鉱物を収集することがよく知られている。とりわけ金、Gold [英]、Aurum [羅] は、自然界で酸化されることなく光沢を長きにわたって維持することが可能であること、また延性や展性に優れ、容易に加工することが可能であることから、紀元前からの数千年に渡り、人類の営みにおいて重んじられてきた。純粋な化学的、工業的な利用価値の枠を超え、豊かさ、あるいは権力の象徴としてさえあった。経済活動の基幹となる貨幣交換価値が金本位制から脱し得たのは、米ドルが兌換を停止した 1970 年代以降のわずか直近の半世紀にすぎない。

金と、それを含むほとんどの重元素は、ウィリアム・ファウラー、フレッド・ホイラーらによる B2FH と略される記念碑的な論文によって、恒星内部で核反応と超新星爆発による核反応によって合成されることが知られており¹⁾、地球上では金鉱石の形態で産出される。これまで世界全体では 190,000 トンが採掘され、残り 54,000 トンが埋蔵されていると推定されており、世界の金の年間流通量は 4,500 トン/年である。日本はかつて黄金の国ジパングと呼ばれ、佐渡島金山をはじめとし豊富な金の採掘量を誇り、金箔を用いた建造物である鹿苑寺金閣や中尊寺金色堂が国宝、またユネスコの世界文化遺産に登録されるなど、今日においても文化的な意義は高い。

金のような金色調光沢を再現しようとする試みのうち、科学史研究において最初の信頼できる文献は、1828 年にエジプトで発見された、紀元 3 世紀に書かれたと推定されるパピルス文書であるとされる。現在オランダのライデン及びスウェーデンのストックホルムの博物館に収蔵されている本文書には、約 250 種類に及ぶ、金、銀、宝石や真珠といった高級感を再現する処方が記されている。うち 1 つの処方では、石灰、硫黄、酢を用いて、光沢を失うことなく金色に呈色せしめることができる液体が提案されている。これは近代化学の観点からは、化学めっきにより銀の表面に非常に薄い硫化物の皮膜を形成することにほかならない²⁾。そしてカール・グスタフ・ユングによれば、心理学的見地においては、これらの金属調光沢を再現し、金色を作り出すという錬金術的な過程は、単に神秘的であるというだけでなく、対立しあうものの結合をめざすという人間の心の変容の過程のメタファーであるとも語られてきた³⁾。

金色調光沢発現の原理

人間がある物体の表面を目視した際に金色調光沢を感じる原理には、複数の要因が潜んでいる。金色調光沢、とは、ひとつの検出器やセンサの応答のみで定義できるような単純な物理量ではなく、計測可能なものとそうでないものが入り混じっている。本項では、要因のうち、分光学的要因、電磁気学的要因、心理物理学的要因、の3つについて述べる。

分光学的要因

はじめに、分光学的な要因を述べる。この観点からは、金色調光沢の特徴は2つあるとされる¹⁾。まず1つ目は、物体表面の正反射である。物体に光を照射した際に、入射した光束は、物体の表面に垂線を引いた際に、入射角と等しい角度で反対方向に反射する。これが正反射であり、入射した光束と正反射した光束の比が正反射率である。一般にこの値が大きいほど光沢を感じるとされ、金属では、この正反射率が50%を超えるものが多い。2つ目は、物体表面での拡散反射である。拡散反射とは、前述の正反射以外に、物体の表面で入射角と等しくない角度で反射する全ての光束を指す。入射した光束と拡散反射した光束の比が拡散反射率である。一般にこの値が小さいほど光沢を感じるとされる。この正反射と拡散反射の関係に着目し、角度を振った入射光に対する反射光の強度を測定することで光沢の指標とする計測が標準化されており、慣例的に光沢度、グロス、gloss と呼ばれる。日本規格では JIS⁵⁾、国際規格では ISO⁶⁾にそれぞれ規定されている。さらに、デュポン社が開発したフロップインデックスのように、メタリック、パール色の光学特性を、角度 15°、45°、115° の3つの角度の L*値を用いて光輝性を示す取り組みもなされている⁷⁾。

光束は、物体の表面でどのようにふるまうのか。これを定義したものが、材料の光学定数（屈折率および消衰係数）である。ある材料と空気との境界面において、材料表面が理想的に一樣に平滑である場合、正反射率 R は、屈折率 n と消衰係数 κ を用いて、式 1.1 で与えられる。屈折率や消衰係数が高いほど、正反射率は高くなる。

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad (1.1)$$

金色調光沢には、色の要素も関わる。人間は、可視域である 380 nm から 780 nm の波長において、光束の量が増えている場合に、色として知覚する。金属の金の正反射スペクトルの模式図を Fig. 1.1 に示す。金の正反射率は、500 nm 付近で急峻に立ち上がり、それ以上は非常に大きな値を示す一方で、500 nm 以下では非常に小さくなるという、いわゆる矩

形波形状となる。したがって、黄緑から赤にかけての光を強く反射することが、金色と知覚する要因である。銀では、可視域で均一な正反射を示し、特定の波長に依存せず無彩色であることが、銀と知覚する要因である。銅では、金と比較して長波長の 600 nm 付近から正反射率が緩やかに立ち上がり、すなわち黄色から赤にかけての光を反射することが、銅色と知覚する要因である。

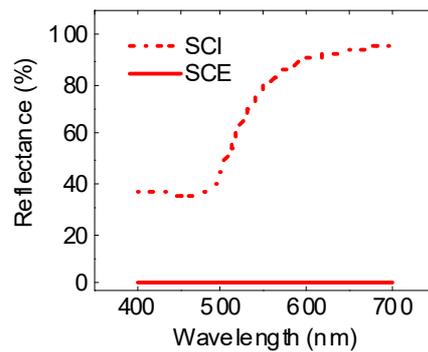


Fig. 1.1. Schematic specular reflection spectra of Gold. SCI: specular reflection and diffuse reflection, SCE: diffuse reflection.

電磁気学的要因

では、物体の表面で正反射するとき、光束はどのようなふるまいを示すのか。立木ら⁸⁾により以下のような詳細な電磁気学的要因が述べられている。ある物体の比誘電率（複素誘電率 $\tilde{\epsilon}$ と真空の誘電率 ϵ_0 の比）の平方根は、実数部が式 1.1 で示した物質の屈折率 n 、虚数部が消衰係数 κ として、式 1.2 のようにそれぞれ定義される⁹⁾。

$$\left(\frac{\tilde{\epsilon}}{\epsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} = n + i\kappa \quad (1.2)$$

ここで、複素誘電率 $\tilde{\epsilon}$ は、実数部を ϵ' 、虚数部を $i\epsilon''$ として、式 1.3 のように示される。

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (1.3)$$

屈折率 n 及び消衰係数 κ は、複素誘電率の実数部及び虚数部から式 1.4 及び式 1.5 のように求めることができる。

$$n^2 = \frac{1}{2\epsilon_0} \left(\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + \epsilon' \right) \quad (1.4)$$

$$\kappa^2 = \frac{1}{2\varepsilon_0} \left(\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} - \varepsilon' \right) \quad (1.5)$$

次に、境界面におけるふるまいを定式化する。2つの媒質 1 と媒質 2 が互いに平面で接しており、単色の平行光線が 1 の側から境界面へ角度 θ_1 で入射して、一部分は反射され、一部分は屈折して透過する場合を考える。ただし、媒質 1 は光の吸収はなく、誘電率は実数部のみもつものであるとする。媒質 1 の誘電率 ε_1 と屈折率 n_1 の関係、および媒質 2 の複素誘電率 $\tilde{\varepsilon}_2$ と屈折率 n_2 および消衰係数 κ_2 は、式 1.2 より次の式 1.6 及び式 1.7 となる。

$$\left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} = n_1 \quad (1.6)$$

$$\left(\frac{\tilde{\varepsilon}_2}{\varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} = n_2 + i\kappa_2 \quad (1.7)$$

境界面における電場および磁場の接線成分は、マクスウェル方程式より、連続である。ここから、s 偏光（電場ベクトルが入射面に垂直な成分）に対する電場の振幅反射率 \tilde{r}_s と、p 偏光（電場ベクトルが入射面に平行な成分）に対する磁場の振幅反射率 \tilde{r}_p は、次の式 1.8 および式 1.9 のように求められる。

$$\tilde{r}_s = \frac{\cos \theta_1 - \left(\frac{\tilde{\varepsilon}_2}{\varepsilon_1} - \sin^2 \theta_1 \right)^{\frac{1}{2}}}{\cos \theta_1 + \left(\frac{\tilde{\varepsilon}_2}{\varepsilon_1} - \sin^2 \theta_1 \right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\cos \theta_1 - \left[\left(\frac{n_2 + i\kappa_2}{n_1} \right)^2 - \sin^2 \theta_1 \right]^{\frac{1}{2}}}{\cos \theta_1 + \left[\left(\frac{n_2 + i\kappa_2}{n_1} \right)^2 - \sin^2 \theta_1 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (1.8)$$

$$\tilde{r}_p = \frac{\frac{\tilde{\varepsilon}_2}{\varepsilon_1} \cos \theta_1 - \left(\frac{\tilde{\varepsilon}_2}{\varepsilon_1} - \sin^2 \theta_1 \right)^{\frac{1}{2}}}{\frac{\tilde{\varepsilon}_2}{\varepsilon_1} \cos \theta_1 + \left(\frac{\tilde{\varepsilon}_2}{\varepsilon_1} - \sin^2 \theta_1 \right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\left(\frac{n_2 + i\kappa_2}{n_1} \right) \cos \theta_1 - \left[\left(\frac{n_2 + i\kappa_2}{n_1} \right)^2 - \sin^2 \theta_1 \right]^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{n_2 + i\kappa_2}{n_1} \right) \cos \theta_1 + \left[\left(\frac{n_2 + i\kappa_2}{n_1} \right)^2 - \sin^2 \theta_1 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (1.9)$$

ここで、光のエネルギーは振幅の絶対値の 2 乗に比例するため、s 偏光のエネルギー反射率は $R_s = \tilde{r}_s^* \tilde{r}_s$ 、p 偏光のエネルギー反射率は $R_p = \tilde{r}_p^* \tilde{r}_p$ と表される。したがって、直線偏光および円偏光に対するエネルギー反射率は次の式 1.10 で与えられる。

$$R = \frac{1}{2} (R_s + R_p) = \frac{1}{2} (\tilde{r}_s^* \tilde{r}_s + \tilde{r}_p^* \tilde{r}_p) \quad (1.10)$$

式 1.10 に式 1.8 および式 1.9 を代入することで、エネルギー反射率 R と、光の入射角 θ_1 、媒質 1 の屈折率 n_1 、媒質 2 の屈折率 n_2 および消衰係数 κ_2 の関係が得られる。特に光が垂直入射($\theta = 90 \text{ deg}$)する場合、光エネルギーは以下の式 1.11 となる⁹⁾。

$$R = \frac{(n_1 - n_2)^2 + \kappa_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + \kappa_2^2} \quad (1.11)$$

媒質 2 の屈折率が 1 であるとき、式 1.1 と式 1.11 とは等価である。

さらに、複素誘電率 ε は、誘電体中に存在する振動子のふるまいから、式 1.12 のように表すことができる⁷⁾。ここで、 ε_0 は真空の誘電率、 N は体積 V 中に存在する振動子の数、 Γ_j , m , q はそれぞれ振動子の摩擦係数、質量、電荷であり、 f_j は N 個の振動子のうち共鳴角周波数 ω_j をもつ振動子の割合であり、量子論的には分子の振動子強度と等価である。

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 1 + \frac{Nq^2}{mV\varepsilon_0} \sum_j \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\Gamma_j\omega} \quad (1.12)$$

物体を構成する分子の振動子強度が大きいほど、誘電率は大きくなり、光学定数は大きくなる。そして、その分子の遷移エネルギーに対応する波長 $\lambda_j = 2\pi c / \omega_j$ (すなわち遷移吸収波長) 付近で、誘電率、光学定数とも最大値を取る。

言い換えると、物体に電磁波が入ろうとすると、自由電子が瞬時に動いて電磁波の電界を打ち消すような電子分極が生じ、物体のバルク内に電磁波を侵入させない作用が働く。この作用で、電磁波のうち特定の波長を遮ることによって、反射を発現していると考えられる¹⁰⁾。

さらに論を進めるためには、分子の遷移エネルギーを、電磁波的なふるまいに加え、量子的なふるまいから考察する必要がある。本研究の主題として扱う導電性高分子においては、ソリトン、ポーラロン、バイポーラロン、エキシトンといった準粒子の非線形素励起状態に着目する必要がある。Table 1.1 に導電性ポリマーの非線形素励起の一覧を示す¹¹⁾。

導電性高分子の内部に形成されるキャリアは、正負の電荷の有無、スピン状態に加えて、導電性高分子が縮退系であるか非縮退系であるかで大別される。縮退系と非縮退系の違いは、ポリマー主鎖の炭素-炭素単結合と二重結合の結合交替に対して、分子構造のエネルギーが等しいかどうかで定義される。この定義に従うと、導電性高分子のうち、ポリアセチレンは縮退系である。この場合においては、電荷が 0、スピンの $1/2$ となるソリトンの概念を用いて電気伝導のメカニズムを説明することができる。

Table 1.1. Non-linear excitons of conductive polymer.

Elementary excitation	Charge	Spin
Charged polaron	$\pm e$	1/2
Charged Bipolaron	$\pm 2e$	0
Neutral soliton	0	1/2
Charged soliton	$\pm e$	0
Singlet exciton	0	0
Triplet exciton	0	1

しかしながら、その他のポリ(p-フェニレン)、ポリピロール、ポリチオフェンといった導電性高分子は、非縮退系である。この場合においては、電気伝導のメカニズムは、ポーラロンおよびバイポーラロンの概念を用いて説明することが試みられている。ポリ3ヘキシルチオフェンにおいては、ポーラロンあるいはバイポーラロンは、ベンゼノイドからキノイド構造が生じる結合交替を伴う構造変化により、チオフェン環数個にわたって局在化する構造変化が生じているとされる。本研究で用いる 3-メトキシチオフェン重合体を例としたポーラロンおよびバイポーラロンの結合構造を Fig. 1.3 に示す。

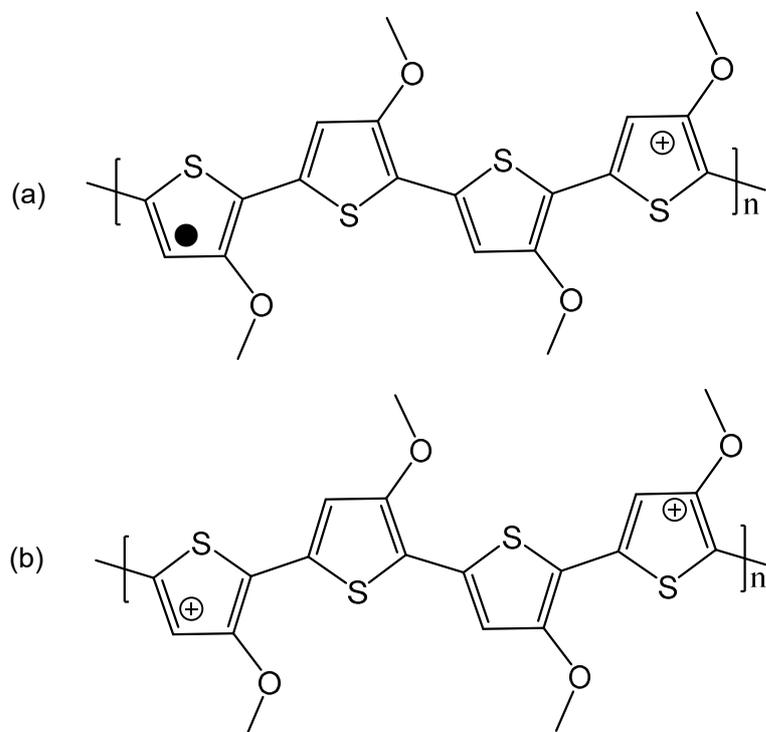


Fig. 1.3. Schematic structure of polythiophene. (a) polaron, (b) bipolaron,

●: charge (spin: 1/2), +: charge (spin: 0)

また、ポリチオフェンにおけるバンド構造を Fig. 1.4 に示す。正のポーラロンが 3 種類の遷移を、正のバイポーラロンが 2 種類の遷移をとることができる。

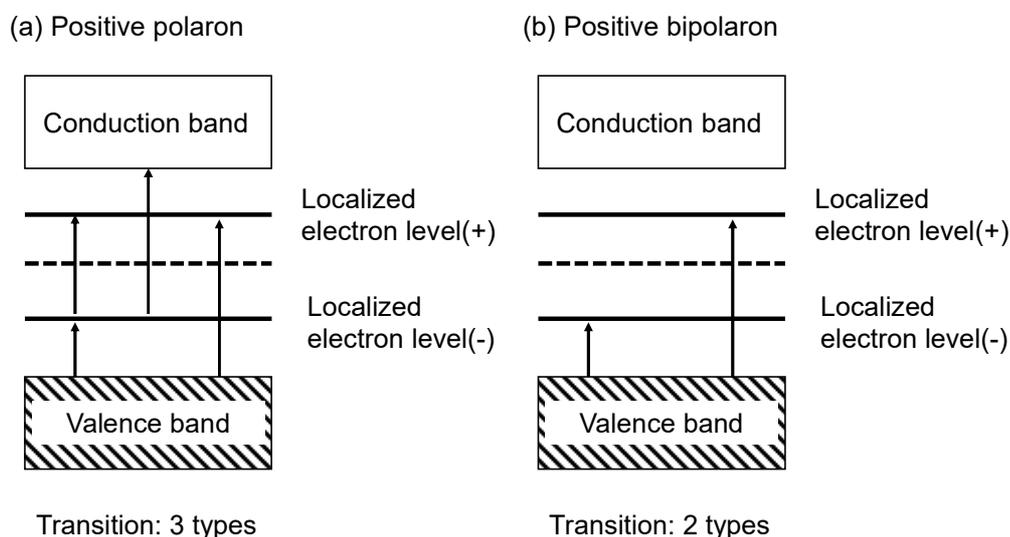


Fig. 1.4. Band structure of polythiophene.

山本¹²⁾および田川ら¹³⁾により、正のポーラロンや正のバイポーラロンがポリチオフェンのような非縮退系のポリマーに形成されることから、バンド理論の観点、すなわちバンドギャップの内側に、新たに局在化した電子準位が形成されていると考えることで、色変化と結び付ける仮説が提示されている。すなわち、正のポーラロン、正のバイポーラロンが形成した領域では、電子状態と振動状態に変化が起こる。そのような変化は紫外可視吸収スペクトルや赤外吸収スペクトル、そしてラマンスペクトルの変化として観測され得る。分子構造的な観点からは、チオフェン環の近接による π ダイマーの形成が、バイポーラロンのクラスタを形成することで発現する¹⁴⁾。これらは、可視吸収スペクトルに変化をもたらし、分子の中で色を発現する原因となる、いわゆる発色団となり得る。

このように、電磁気学的要因からは、光束のふるまいの定式化がなされる。その振動子の吸収波長と遷移エネルギーから、導電性高分子内のバンド構造の変化を示し、色変化をもたらすスペクトル変化に結びつけることができる。この過程は逆をたどることができる。すなわち、物体が金属調の光沢を示すメカニズムは、物体の固有の構造中に含まれる分子の量子論的なふるまいが、電磁気的な作用を引き起こし、最終的に分光学的な特性、すなわち金色調の光沢と、金色に近い色味を示すに至る、という過程によることを示唆している。

心理物理学的要因

3つ目は、心理物理学的要因である。分光学的な作用が正しく発現したとしても、最終的に表面に光沢がある、と判断するのは、人間の目である。目で光の入力を受けたのち、刺激は桿体、錐体から視神経を通じて脳での情報処理が行われ、人間ははじめて光沢がある、と感じる。刺激は物体の表面だけでなく、周辺の光環境や、表面のわずかな変化を同時にとらえ、これらを積算して光沢と判断する。一般的に、単純な光センサによる光沢の判断が困難なのは、この周辺環境や微細変化への応答が困難なためであると考えられているものの、現在でも議論が続いている。周辺の光環境については、金めっきしたスプーンを用いて、照明条件を変化させて、映りこみの有無の異なる画像を被験者に評価させた結果、対象物の表面に映りこみの有る画像を有意に金色と判断するとの報告がある¹⁵⁾。情報科学の分野では、脳の活動部位からアプローチすることで、光沢を認識する際には、物体の認識をする経路と、空間の把握をする経路の両者が活性化するという光沢処理特有の挙動があることが明らかになりつつある¹⁶⁾。また、より実用的に画像認識の分野では、光沢感、透明感、滑らかさといったパラメータをあらかじめ複数の画像に与え、ニューラルネットワークによるディープラーニングを用いて、認識経路そのものはブラックボックスとしたままであっても、光沢を持つ質感画像の認識を精度よく行うことが実現しつつある¹⁷⁾。

以上をまとめると、分光学的要因、電磁気学的要因、心理物理学的要因の3つによって、人間は物体の表面に金属調の光沢があると判断することがわかる。

金属含有及び非金属の金色調光沢塗料の特徴及び課題

金、銀そして銅といった金属のうち、特に、金色調の光沢は、純粋な化学的、工業的な利用価値の枠を超え、豊かさ、あるいは権力の象徴としてさえあったというその社会的、文化的経緯は、最初に述べた。現代でも、印刷物のうちパッケージ、中でも化粧品を始めとした希少さ美しさを演出するという加飾用途や¹⁸⁾、高価な耐久消費材である自動車の塗装¹⁹⁾などに広く用いられている。中でも、東アジアや中東圏では、自動車のうちおよそ6割の車体の塗料は、金属調の光沢を含んでいる。これらの印刷インキ、また塗装塗料は、工業的には、メタルエフェクト塗料とよばれる、塗料中に、厚さがサブミクロン程度、長径が数十ミクロン程度のアルミニウムを例とした金属フレークを分散したものが代表的である²⁰⁻²²⁾。インキを塗布する工程や、乾燥する工程の中で、金属フレークが印刷面方向に配向することで、金色調光沢となる高い反射率を発現する。近年では、印刷インキや塗料といった湿式印刷のみならず、電子写真方式のような乾式印刷であっても、同様のメカニズムで金色調光沢を発現する印刷方式が提案されている²³⁾。そして、光沢層に対して顔料や染料を添加するか、あるいは積層することで、金色調の光沢のみならず、銀、そして銅といった色味を持つ各種

の金属調光沢を再現し得る技術が開発されている²⁴⁾。

しかしながら、これらのメタルエフェクト塗料には、金属フレークに起因する課題がある。金属フレークは塗料中の溶媒、バインダー樹脂、顔料や染料、その他添加剤と比しても比重が大きく、塗料中で沈降しやすい²⁵⁾。このため、塗布に用いる際に攪拌工程が必須となる。塗布液中のフレークの分散の不均一さによって、特にスプレー塗布のような簡易な手法では、塗布ムラ起因の金属調光沢ムラが発生しやすい。加えて、塗膜そのものが非常に重く、特にパッケージ用途のような加飾印刷では用紙重量に影響を与えるほどである。さらに、加飾印刷後の用紙をリサイクルするためには、金属を除去する専用の工程が必要となり、環境負荷も大きい。

このため、メタルエフェクト塗料によらず、各種の金属調光沢を発現させる試みがなされてきた。金属を含有することなく各種の金属調光沢を発現する材料として、ポリアセチレン膜やポリチアジル結晶、ポルフィリン-アントラセンポリマーフォイル、ポリアニリン類似体ポリマーキャスト膜などの導電性ポリマーの塗布膜や、チオフェン-ピロール-チオフェン構造体結晶、アゾベンゼン誘導体結晶などの低分子系での報告がある²⁶⁻³⁹⁾。これらの金属調光沢の発現の原理は、気相-塗膜表面の界面にある。表面の幾何的な構造が極めて平滑であって、可視光領域での拡散反射成分が小さく、鏡面反射成分が大きいこと、それに加えて、塗膜表面の結晶構造がわずかに不均一であることによる反射のゆらぎによって、ブロンズ現象⁴⁰⁾を発現していると考えられる。

しかしながら、これら金属を含有することなく金属調光沢を発現するさまざまな材料のうち、未だ、金属に迫る高い光沢を示すものは見出されていない。課題として、塗布液を経由するものは、その高分子の構造に起因して、一般に溶媒可溶性に劣るものが多いこと、また塗膜の形成が困難であり、加えて塗膜の劣化により、ごく短期間で光沢を失うものが多いこと、があった。

3-メトキシチオフェン重合体の研究と課題

これら従来の金属調の光沢塗料の課題を解決し、希少な金色調光沢を発現する発見のひとつとして、我々のグループは、酸化剤として過塩素酸鉄(Ⅲ)を用いて 3-メトキシチオフェンを化学酸化重合することで得られる、過塩素酸鉄イオン ClO_4^- がドーパされた 3-メトキシチオフェン重合体を見出した。チオフェン重合体類としては、アルキルチオフェン類や、透明導電膜として知られるポリ(3, 4-エチレンジオキシチオフェン)が盛んに研究される一方で、アルコキシチオフェン類はさほど着目されていないものであった。以下に我々のグループでの研究の経過を述べる。最初の実験は田川ら⁴¹⁾により行われた。同重合体はドーパントアニオンとして ClO_4^- イオンがドーパ率 0.26 でドーパされており、バイポーラロンによ

る非線形励起状態にある。本重合体を有機溶媒であるニトロメタンに溶解し、ガラス基板上に塗布、指触乾燥を行うことで、3-メトキシチオフェン重合体からなる金色調の光沢を示す塗膜の形成に成功した。これは世界で初の事例である。この塗膜の分光学的物性としては、ピーク屈折率は、波長約 650 nm で約 2.1、ピーク消衰係数は波長およそ 620 nm で約 0.6 であった。塗膜の光沢を示すピーク正反射率は波長約 630 nm 付近で、約 18%と比較的大きな正反射を示した。膜表面の算術平均粗さは 0.018 μm と平滑であった。

次に、田川らの研究を発展させ、色味をより金色調に近づけること、光沢を発現するためのさらなる正反射率向上を目的として、さまざまな条件での 3-メトキシチオフェン重合体の重合およびその膜の作製が数年に渡って検討されてきた。検討のひとつは、化学酸化重合における重合条件に関わるものである。小林ら⁴²⁾により酸化剤の量について検討がなされた。酸化剤の量は 2 mol 等量付近が最適であり、過剰であった場合、塗布膜の正反射率に減少がみられた。この理由は、重合体分子が枝分かれ構造を持つためであると考えられた。さらに、久保ら⁴³⁾によって酸化剤の滴下時間について検討がなされた。滴下時間を数秒、5 分、20 分および 60 分と振った条件下のうちでは、数秒で全量滴下し、重合を素早く、比較的不均一に行うことで、塗布膜の色調が金色に近づくことを明らかにした。土井ら⁴⁴⁾は、酸化剤に着目し、過塩素酸鉄(III) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ に代えテトラフルオロホウ酸銅(II) $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ を用い、テトラフルオロホウ酸イオン BF_4^- がドーパされた重合体の合成を行った。その結果、その塗布膜はピーク正反射率 25%の比較的赤色みの少ない金色調光沢を発現することを見出した。このことから、ドーパント種の違いが 3-メトキシチオフェン重合体の正反射率および色調に影響を与える可能性が示された。さらに、金色調の色味については、堀越ら⁴⁵⁾によりメトキシを含むアルコキシ基長によって金色から赤褐色を経て、黒色へと変化することが明らかにされた。これは、チオフェン重合体の配向状態が色味の発現に寄与することを端的に示したものである。

そして、立木ら⁴⁶⁾により、ドーパントである ClO_4^- イオンや BF_4^- イオンが疎水性であることから、これが重合体の溶媒への相溶性に寄与するという仮説の元、塩化鉄(III)を酸化剤として用いた 3-メトキシチオフェン重合体の作製が行われた。塩素イオン Cl^- がドーピングされた本重合体は、有機溶媒でなく、水への溶解が確認された。

しかしながら、これら重合体は塗布液を作製後、滴下による塗布、乾燥、膜形成という過程を経由し、その膜の色調を主の特性として検討しており、塗布液中での 3-メトキシチオフェン重合体と溶媒の相互作用についてはこれまで詳細な検討が行われていない。

化学酸化重合の限界を打ち破るさらなる試みとして、徳田、高村ら^{47, 48)}によって、電解重合による 3-メトキシチオフェン重合体の形成が試みられた。電解重合により透明導電電極上に形成した膜の正反射率は、 ClO_4^- がドーピングされたとき 7%、 BF_4^- がドーピングされ

たとき 11%を得ているが、化学重合に迫るものではなかった。

そして、抜本的な試みとして、水戸川ら⁴⁹⁾により、化学酸化重合によって得られた 3-メトキシチオフエン重合体を、塗布液を経由することなく、すなわち溶媒に溶解させることなく、重合体に圧力を加えることによって、黒色から茶褐色である重合体が、塗布液を塗布、乾燥、膜形成の工程を経て作製した塗布膜に近い金色調に呈色する可能性が示された。しかしながら、この呈色の発現する加圧条件や、呈色の性能、また呈色メカニズムについてはこれまで詳細な検討が行われていない。

本研究の目的

本研究の目的は以下の 2 つである。

最初の目的は、3-メトキシチオフエン重合体の金色調発現をより簡易かつ安定なものとするため、重合体と溶媒の相互作用を解明し、良溶媒を選定し、その溶媒種が金色調光沢の発現に及ぼす影響について検討すること、である。

次の目的は、3-メトキシチオフエン重合体の金色調光沢を抜本的に簡易なものとするため、溶媒を用いることなく、乾式により金色調光沢を発現せしめ、その発現機構を明らかにすること、である。

本論文の構成

本論文は、3-メトキシチオフエン重合体の湿式及び乾式製膜による金色調光沢の発現機構、と題し、以下の構成からなる。

第 1 章では、研究背景について説明した。第 2 章では本研究で用いられる試薬、装置及び実験方法について述べる。第 3 章では、3-メトキシチオフエン重合体の溶解挙動とその金色調光沢発現に及ぼす影響、と題し、3-メトキシチオフエン重合体と溶媒の相互作用について検討のうえ溶媒選定を行い、得られた良溶媒を用いた塗布液からドロップキャスト法により作製された塗布膜の反射率、色調と膜構造等の物性の関係について検討した結果を述べる。第 4 章では、3-メトキシチオフエン重合体のラビングによる金色調光沢発現、と題し、3-メトキシチオフエン重合体を加圧及びゴムブレードによるラビング処理を実施し、得られた塗布膜の反射率、色調と膜構造等の物性の関係について検討した結果を述べる。最後に、研究の総括を述べたのち、有機金色調光沢材料における「機能」と「意匠」を両立する素材としての可能性について、と題し、今日の日本の基幹産業である自動車業界への展開を例とした今後の展望について概説する。

第 1 章の参考文献

- 1) Burbidge, E. Margaret; Burbidge, G. R.; Fowler, William A.; Hoyle, F. (1957). "Synthesis of the Elements in Stars". *Reviews of Modern Physics* 29 (4): 547-650.
- 2) Lawrence, M. P. THE SECRETS OF ALCHEMY. *Univ of Chicago Pr.*, Chapter 1
- 3) C・G・ユング, 心理学と錬金術II 新装版. 人文書院 2017 第三部第二章
- 4) 蓮沼 宏, 金属表面の光沢. 金属表面技術 1962, 13, 6, 243-247.
- 5) JISZ8741:1997 鏡面光沢度—測定方法
- 6) ISO 2813:2014 - Paints and varnishes
- 7) 大住 雅之, 色彩, 色とは, 表面技術 Vol. 61, No.11, 722-727 (2010)
- 8) 立木 美奈子, 令和 3 年度千葉大学大学院博士論文 第 1 章
- 9) 「光物性物理学新装版」(楢田孝司著、朝倉書店、2009 年) 第 2 章 (光と物質との相互作用の古典論)
- 10) 佐藤 勝昭, 物質と光の相互作用—金属の誘電率と電子分極の電子論, 第 5 回誘電率透磁率データベース化 WG 研究会(2016.1.22)
- 11) 古川 行夫, 導電性ポリマーの理論的展開. 高分子 51 巻, 2 月号, 71-74 (2002)
- 12) 山本 潤, 2017 年度早稲田大学大学院博士論文 第 1 章
- 13) 田川 麗央, 平成 26 年度千葉大学大学院修士論文 第 1 章
- 14) 石崎 史彦, 導電性高分子ポリチオフェンの構造と物性, 物性研究 70-5 (1998-8)
- 15) 大良 智夫, 面谷 信, 金色 認識メカニズムの解明-照明条件に依存した金色認識の変化による考察-, 日本画像学会誌 2011, 50, 498-502.
- 16) 板野 雄一, 和田 充史, 安藤 広志, 光沢知覚の脳内処理~質感の客観的評価に向けて~, 映像情報メディア学会誌 Vol. 69, No. 6 (2015), 502-505
- 17) Zhang, Y., Ozay, M., Liu, X., Okatani, T. Integrating Deep Features for Material Recognition. *International Conference on Pattern Recognition (ICPR) 2016*
- 18) 浅井 浩, 紙への高付加価値印刷, 画像電子学会誌 2011, 40, 6, 949-952.
- 19) Liu, H.; Ye, H.; Zhang, Y. Preparation and characterization of PMMA/flaky aluminum composite particle in the presence of MPS. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. ASP.* 2008, 315, 1-6.
- 20) Pfaff, G.; Reynders, P. Angle-dependent optical effects deriving from submicron structures of films and pigments. *Chem. Rev.* 1999, 99, 1963-1981.
- 21) Smith, G. B.; Gentle, A.; Swift, P.; Earp, A.; Mronga, N. Coloured paints based on coated flakes of metal as the pigment, for enhanced solar reflectance and cooler interiors: description and theory. *Sol. Energy Mater Sol. Cells* 2003, 79, 2, 163-177.

- 22) Du, B.; Zhou, S. S.; Li, N.L. Research Progress of Coloring Aluminum Pigments by Corrosion Protection Method. *Procedia Environ. Sci.* 2011, 10, 807-813.
- 23) 高橋 賢, 佐藤 修二, 飯塚 章洋, Color 1000i Press 搭載のメタリックトナー技術, 日本画像学会誌 2018, 57,4,450-455.
- 24) Maile, F. J.; Pfaff, G.; Reynders, P. Effect pigments-past, present and future. *Prog. Org. Coat.* 2005, 54, 150-163.
- 25) Schoppe, R. *Aluminum Pigments for Plastics*. <https://www.silberline.com/wp-content/uploads/2019/03/White-Paper-Aluminum-Pigments-for-Plastics.pdf> (accessed April 13, 2021), August, 2012, pp 1–18.
- 26) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Macdiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1977, 578-580.
- 27) Mikulski, C. M.; Russo, P. J.; Saran, M. S.; MacDiarmid, A. G.; Garito, A. F.; Heeger, A. J. Synthesis and structure of metallic polymeric sulfur nitride, (SN)_x, and its precursor, disulfur dinitride, S₂N₂. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 22, 6358-6363.
- 28) Morisue, M.; Hoshino, Y.; Shimizu, M.; Tomita, S.; Sasaki, S.; Sakurai, S.; Hikima, T.; Kawamura, A.; Kohri, M.; Matsui, J.; Yamao, T. A metal-lustrous porphyrin foil. *Chem. Commun.* 2017, 53, 10703-10706.
- 29) Kukino, M.; Kuwabara, J.; Matsuishi, K.; Fukuda, T.; Kanbara, T. Synthesis and metal-like luster of novel polyaniline analogs containing azobenzene unit. *Chem. Lett.* 2010, 39, 1248-1250.
- 30) Yamada, H.; Kukino, M.; Wang, Z. A.; Miyabara, R.; Fujimoto, N.; Kuwabara, J.; Matsuishi, K.; Kanbara, T. Preparation and characterization of green reflective films of polyaniline analogs containing azobenzene units. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015, 132, 41275.
- 31) Ogura, K.; Zhao, R.; Yanai, H.; Maeda, K.; Tozawa, R.; Matsumoto, S.; Akazome, M. Facile formation of stable crystals with gold-like metallic luster from organic molecules: 1-Aryl-2-(2-thienyl)-5-[5-(tricyanoethenyl)-2-thienyl]pyrroles. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2002, 75, 2359-2370.
- 32) Zhao, R.; Akazome, M.; Matsumoto, S.; Ogura, K. Novel organic crystals with red-violet metallic luster. 1-aryl-2-(2-thienyl)-5-[5-(tricyanoethenyl)-2-thienyl]pyrrole derivatives bearing a heteroatom combined methyl substituent. *Tetrahedron* 2002, 2, 10225-10231.
- 33) Zhao, R.; Matsumoto, S.; Akazome, M.; Ogura, K. Supramolecular architecture of metal-lustrous inclusion crystals based on aromatic CH-π interaction: versatile inclusion of 1-

- (p-ethoxyphenyl)-2-(2-thienyl)-5-[5-(tricyanoethenyl)-2-thienyl]pyrrole host with various electron-rich aromatic guest molecules. *Tetrahedron* 2002, 58, 10233-10241.
- 34) Ogura, K.; Zhao, R.; Jiang, M.; Akazome, M.; Matsumoto, S.; Yamaguchi, K. Easy formation of gold-like lustrous crystals with a high melting point from 1-aryl-2,5-bis[5-(tricyanoethenyl)-2-thienyl]pyrroles. *Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 18, 3595-3598.
- 35) Ogura, K.; Zhao, R.; Mizuoka, T.; Akazome, M.; Matsumoto, S. Formation of gold-like metal-lustrous inclusion crystals from 1-phenyl-2,5-bis[5-(tricyanoethenyl)-2-thienyl]pyrrole host and an electron-donating aromatic guest. *Org. Biomol. Chem.* 2003, 1, 3845-3850.
- 36) Ogura, K.; Ooshima, K.; Akazome, M.; Matsumoto, S. Formation of metal-lustrous organic crystals from 2-aryl-1-(4-methoxyphenyl)-5-(5-tricyanoethenyl-2-thienyl)pyrroles. *Tetrahedron* 2006, 62, 11, 2484-2491.
- 37) Matsumoto, A.; Kawaharazuka, M.; Takahashi, Y.; Yoshino, N.; Kawai, T.; Kondo, Y. Gold-Colored Organic Crystals Formed from an Azobenzene Derivative. *J. Oleo Sci.* 2010, 59, 3, 151-156.
- 38) Kondo, Y.; Matsumoto, A.; Fukuyasu, K.; Nakajima, K.; Takahashi, Y. Gold-Colored Organic Crystals of an Azobenzene Derivative. *Langmuir* 2014, 30, 15, 4422-4426.
- 39) Goto, H. Crystal-liquid crystal ordered double layer electroactive polymer prepared with phase transition sequential polymerization, showing metallic electrochromism-bronze, silver, and gold. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2013, 51, 3097-3102.
- 40) 鰐淵 武雄, ブロンズ現象, 色材協会誌 1965, 38, 5, 231-235.
- 41) Tagawa, R.; Masu, H.; Itoh, T.; Hoshino, K. Solution-cast self-assembled films of perchlorate-doped oligo(3-methoxythiophene) showing a gold-like luster. *RSC Adv.* 2014, 4, 24053-24058.
- 42) Kobayashi, M.; Masu, H.; Itoh, T.; Hoshino, K. Preparation and Characterization of Conducting Oligomers Giving Gold-Like Coatings. Imaging Conference JAPAN 2014, Proceedings pp. 17-18, June 11-13, 2014, Tokyo, Japan.
- 43) Kubo, M.; Horikoshi, K.; Hoshino, K. Effect of Polymerization Condition on the Color and Structure of Organic Metallic Lustrous Films. Imaging Conference JAPAN 2018, Proceedings pp. 135-136, June 19-21, 2018, Chiba, Japan.
- 44) Doi, H.; Hoshino, K. Effects of Dopant type on Lustrous Film Properties of Oligo(3-methoxythiophene). Imaging Conference JAPAN 2019, Proceedings pp. 207-210, July 2-4, 2019, Chiba, Japan.

- 45) Horikoshi, K.; Fukada, K.; Masu, H.; Hoshino, K.; Preparation of Metal-Like Lustrous Films Using 3-alkoxythiophenes. Imaging Conference JAPAN 2017, June 20-22, 2017, Tokyo, Japan.
- 46) Tachiki, M.; Tagawa, R.; Hoshino, K. Oligo(3-methoxythiophene)s as Water-Soluble Dyes for Highly Lustrous Gold- and Bronze-like Metal-Effect Coatings and Printings. *ACS Omega* 2020, 5, 38, 24379–24388.
- 47) Tokuda, T.; Hoshino, K. Electropolymerized films of 3-methoxythiophene with a potential sweep-induced gold-like luster. *Polym. J.* 2016, 48, 1141-1149.
- 48) Takamura, D.; Hoshino, K. Effect of Supporting Electrolyte on the Color/Gloss Characteristics of Electropolymerized Oligo(3-methoxythiophene) Films with Gold-like Luster. *Chem. Lett.* 2018, 47, 540-543
- 49) Mitogawa, T; Hoshino, K. Imaging Conference JAPAN Fall Meeting 2016, Proceedings pp. 111-114, November 18, 2016.

第2章

試薬、装置、測定方法及び原理

はじめに

本章では実験に用いた試薬、装置、測定方法及び原理に関して、以降の第3章及び第4章で共通に用いられるものについて述べる。また、以降の章では、本章によって合成された3-メトキシチオフェン重合体を O3MeOT、及び本章においてニトロメタンを用いて調整された塗布液をドロップキャストによってガラス基板上に作製した塗布膜をリファレンス、Ref.、と称することがある。

2-1. 試薬

重合体の合成に用いる試薬

原料モノマー

・3-メトキシチオフェン(3-methoxythiophene (3MeOT), 富士フィルム和光純薬社, > 98%)
 C_5H_6OS , MW: 114.16

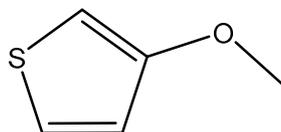


Fig. 2.1. 3-methoxythiophene の構造式

酸化剤

・過塩素酸鉄(Ⅲ)・n水和物 (Iron(Ⅲ) Perchlorate n-Hydrate, 富士フィルム和光純薬社, 無水和物としての含有量は 70.7%) $Fe(ClO_4)_3 \cdot nH_2O$, 無水和物としての Fw: 354.20

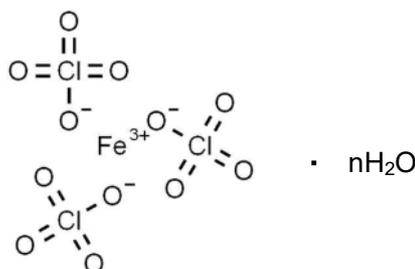


Fig. 2.2. 過塩素酸鉄(Ⅲ)・n水和物の構造式

溶媒

- ・ アセトニトリル (Acetonitrile, 関東化学工業社, > 99.7%) CH_3CN , Fw: 41.05
- ・ メタノール (Methanol, , 関東化学工業社, > 99.8%) CH_3OH , Fw: 32.04

塗布液の作製に用いる試薬

- ・ ニトロメタン(Nitromethane, 東京化成工業社, > 98.0%) CH_3NO_2 , FW: 61.04
- ニトロメタンを用いた塗布液をリファレンス、Ref と称することがある。第 3 章ではその他複数種の溶媒による塗布液を扱う。

塗布膜の作製に用いる素材及び試薬

基板

- ・ ガラス基板(武藤化学社, スライドグラス 1.3 mm 厚)
ガラスカッターにより任意の大きさに切断して用いる。
- ・ 黒色樹脂基板(ポリイミドにカーボンブラックを分散した焼成硬化フィルム)
ポリアミック酸前駆体を含有するワニス(製品名: U イミドワニス AH(ユニチカ社)にカーボンブラックを添加した塗布液を作製し、ギャップコーターを用いて、アルミプレート上に塗布することで製膜し、340 °C で加熱焼成を行ったのち、アルミプレートから剥離することでフィルムを形成する。フィルムは 80 μm 厚である。ワニスとカーボンブラックの重量比率は、ワニス全量中で、ポリイミド前駆体の固形分が 18 重量パーセント、その固形分に対し、カーボンブラックが 15 重量パーセントである。本黒色樹脂基板はバックグラウンド、Base、と称することがある。主に第 4 章で用いる。

基板洗浄溶媒

- ・ アセトン (Acetone, 関東化学工業社, > 99.5%) CH_3COCH_3 , Fw: 58.08
- ・ エタノール (Ethanol, 関東化学工業社, > 99.5%) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Fw: 47.07

これら溶媒は、超音波洗浄及びウエスに含侵してふき取ることによる基板の表面洗浄に用いる。指示無き限り、アセトン、エタノールの順に用いる。洗浄後は、120 °C の温風乾燥によって基板表面を乾燥させて用いる。

2-2. 重合体の合成方法

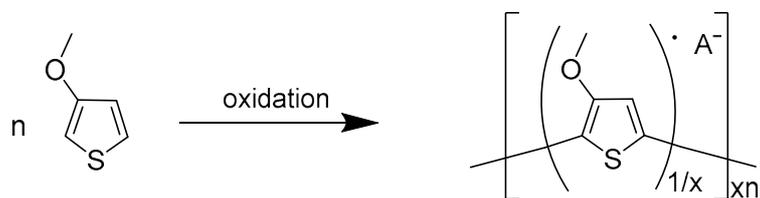


Fig. 2-2.1. 3-メトキシチオフェンの化学酸化重合

本研究における 3-メトキシチオフェン重合体の合成は、化学酸化によって行う。酸化剤として過塩素酸鉄(Ⅲ) $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ を用いた化学酸化重合をおこなう場合の反応式を Fig. 2-2.1 に示す。既報¹⁾の手順に従うと、重量平均重合度 $n = 20.4$ の 3-メトキシチオフェン重合体を得られる。その重合体には、ドーパントアニオン A^- として過塩素酸鉄のアニオン部位である ClO_4^- イオンがドーパ率 $x = 0.26$ でドーパされている。詳細な化学酸化の手順を示す。

まず、化学酸化は、3-メトキシチオフェン 0.1 M を含有するアセトニトリル溶液を調製したのち、三ツ口フラスコ内で 350 rpm で回転攪拌しながら 30 分間の窒素バブリングを行った。既報²⁾によると、重合度及びドーパ率は酸化剤の滴下時間により変化することが知られている。このため、次に、こうして得られた溶液に過塩素酸鉄(Ⅲ)・ n 水和物 0.2 M を含有するアセトニトリル溶液を、フラスコの上部から全量を直接注ぎ、瞬時に滴下することによって反応させた。

次に、得られた重合体を含む溶液を 0.1 μm のメンブレンフィルターによって吸引ろ過を行い、フィルター上に残った残渣をメタノールによって洗浄を行う。洗浄は吸引漏斗をメタノールで満たして吸引ろ過を行うことを繰り返し、吸引後の溶液が目視で無着色となるまで行う。

最後に、洗浄後の残渣を、残渣が付着したフィルターごと 50 $^\circ\text{C}$ で 90 分間真空乾燥を行い、残留した洗浄溶媒を除去する。残渣をスパチュラでこそぎ落して回収する。得られた黒褐色の顆粒が 3-メトキシチオフェン重合体(OMeOT)である。

2-3. 塗布液の作製方法

2-2 節で得られた OMeOT は、溶媒に溶解させ、塗布液を形成することができる。既報¹⁾でニトロメタンを用いて調整された塗布液は、以下の手順で調製を行う。OMeOT 及びニトロメタンを、OMeOT に対しニトロメタンが 1 重量パーセントとなるようそれぞれ秤量する。塗布液調整用のガラス瓶に OMeOT を全量投入したのち、ニトロメタンを全量投入す

る。次にマグネティックスターラーにより、室温で 30 分攪拌を行う。攪拌後にスターラーの回転を止め、12 時間静置する。静置過程は、塗布液中に OMeOT の π ダイマーを形成するために必要な過程である。

2-4. 塗布膜の作製方法

本研究で取り扱う塗布膜の作製方法は、2-3 節で得られた塗布液を基板上にドロップキャストし、自然乾燥あるいは温風乾燥することによる湿式手法と、2-2 節で得られた OMeOT の顆粒を基板上に押圧およびラビングすることによる乾式手法からなる。湿式手法は第 3 章で取り扱い、乾式手法は第 4 章で取り扱う。詳細な作成手順は各々の章で述べる。湿式手法を行う場合、2-3 節で得られた塗布液はわずかだが徐々に粘度上昇することが報告されているため³⁾、断りのない限り、塗布液の調整完了後 24 時間以内に塗布を行う。

2-5. 測定方法

本節では、塗布膜の測定、物性評価に用いられる測定装置の名称と型式番号を述べる。装置は既報⁴⁾と共通のものを用いており、本研究の第 3 章及び第 4 章に共通する測定原理及び測定条件について記載する。

塗布膜の金属調光沢の測色

装置：分光測色計 CM-600d(コニカミノルタ社)⁵⁾

測定径： $\Phi 8$ mm

照明・受光光学系：di: 8° , de: 8° (拡散照明・ 8° 方向受光)、

SCI(正反射光含む) / SCE(正反射光除去)自動切り替え

積分球サイズ： $\Phi 40$ mm

測定波長範囲：400 nm - 700 nm

測定波長ステップ：10 nm

本分光測色計は、2 つの光源を持ち、その反射光が 1 つの受光光学系で計測する可動式の光トラップを持ち、Specular Component Include (SCI) 方式および Specular Component Exclude (SCE) 方式の測定を行うことができる。それぞれ塗布膜の拡散反射スペクトルおよび正反射+拡散反射スペクトルを得ることができる。両者のスペクトルの差分から、近似的に正反射スペクトルを得ることができる⁶⁾。以下の章では、正反射スペクトル、拡散反射スペクトルを主に取り扱う。

加えて、本分光測色計は、測色を行うことができる。塗布膜の反射光は主に正反射光であ

るため、正反射光を除外する SCE 方式ではなく正反射光を含む SCI 方式を用いて、 $L^*a^*b^*$ 表色系における L^* 値 a^* 値 b^* 値の測定を行う。色差 ΔE 及び色相差 Δh は、 L^* 値 a^* 値 b^* 値より計算する。測色時の光源は D65 標準光源である。測色用の塗布膜及び基板サンプルは、サンプルホルダに測定径範囲全体を覆うようにセットする。

塗布膜の光学物性測定

正反射スペクトル測定

装置：顕微紫外可視近赤外分光光度計 MSV-370(日本分光社)⁷⁾

測定標準試料：アルミニウム平面鏡(W: 40 x H: 40 x D: 4.7 mm)

測定光入射角：22.0°

測定光照射範囲：100 μm × 100 μm

測定波長範囲：300 nm - 850 nm

測定波長ステップ：0.5 nm

波長 300 nm～850 nm の UV 光及び近赤外光を光源より照射し、正反射スペクトルを得ることができる。塗布膜及び基板サンプルは、サンプルホルダに測定光照射範囲全体を覆うようにセットする。

塗布膜の広域の表面形状画像取得

カラー3D レーザ顕微鏡

装置：カラー3D レーザ顕微鏡 VK-9700(キーエンス社)⁸⁾

対物レンズ倍率：50 倍および 150 倍

レーザ波長：408 nm

高さ方向表示分解能：0.001 μm

高さ方向繰り返し精度 σ ：0.014 μm (対物レンズ 50 倍にて標準段差 2 μm を測定する場合)

縦横方向表示分解能：0.001 μm

縦横方向繰り返し精度 3σ ：0.02 μm (対物レンズ 150 倍にて線幅 1 μm 基準チャートを測定する場合)

本レーザ顕微鏡は、レーザ光を対物レンズで絞った集光点をつくり、その集光点を試料上で走査し、さらに試料からの反射光や蛍光を同じ対物レンズで集め、その光量を検出器で測

定し、デジタル処理による観察画像を得るものである。観察増として、光学像と高さ像を得ることができる。詳細には、共焦点光学系を用いて、集光点と共役な位置（検出器の前）にピンホールを置き、散乱光を排除することによる光学像が得られる。本共焦点方式では、輝度が最大となる位置が試料表面のピーク高さとなるため、非接触測定で、試料表面の3次元形状プロファイルを得ることができる。プロファイルから、種々の解析も可能である。本研究では、主に、十点平均線粗さ Rz や面粗さ Ra 等を用いる。本測定に用いた VK-9700 で得られる光学像は、接眼レンズ換算で 10 倍相当である。塗布膜及び基板サンプルは、防振対策が施された測定ステージ上に固定しセットされる。ステージは、前後左右に自在に稼働し、所望の領域の視野を得ることができる。

塗布膜表面の膜厚測定

接触式表面形状測定器

装置：Dektak 3030 (Veeco 社)⁹⁾

触針先端径：12.5 μm

垂直方向分解能：10 nm

走査範囲：50 μm - 10 mm

塗布膜の膜厚測定には、接触式表面形状測定器 Dektak 3030 を用いた。形状からの膜厚算出の手法として、まず塗布膜の端部に傷をつける。次に、目視により傷が基板まで至っていることを確認したのち、基板側から塗布膜に向かって、表面形状測定器の接触子をスキャンすることで表面の高さプロファイルを得た。プロファイルにおける膜表面高さと基板表面高さの差を膜厚とし、1つのサンプルに対して膜厚測定は3回行い、その平均値を膜厚とした。

塗布膜の構造解析

薄膜 X 線回折(XRD)装置

装置：X'Pert MRD (Malvern Panalytical)¹⁰⁾

X線源：Cu-K α , X線波長 λ : 1.5406 Å, 加速電圧：45 kV, 出力：40 mA

スキャンモード：2 θ / ω スキャン

入射光学系：発散スリット光学系 (FDS) +1/32° 発散スリット

受光光学系：Det. 3+平行平板コリメータ (0.27°)

+グラフィートモノクロメータ

塗布膜の構造解析は、X線回折(XRD)によって行う。X線回折の原理について述べる。原子（もしくは分子）が規則正しく配列している物質に、その規則の周期と同程度の波長のX線を照射すると、各原子の電子雲によって、入射したX線が散乱される。散乱したX線は干渉し合い、特定の方向で強め合う。この強め合いを回折と呼ぶ。回折線の方向はブラッグ条件で決まるため、既知の波長のX線を角度 θ で物質に入射し、回折角 2θ ごとのX線強度を測定することによって得られたX線回折(XRD)パターンから、物質の原子や結晶性分子の周期構造の情報が得られる。入射X線は連続X線であり、 σ 偏光方向(電磁波の振動面が入射面に垂直である偏光)の反射率は1となり、 π 偏光方向(電磁波の振動面が入射面に平行である偏光)の反射率は $\cos^2 2\theta$ となる。

しかしながら、X線は高エネルギーであるため、試料の深さ方向へ侵入しやすく、回折パターンは深さ方向の情報を全て含んでしまう。本研究で扱う塗布膜は、サブミクロンオーダーであるため、薄膜試料に対する回折感度を高める必要がある。そのようなX線回折手法の一つとして、Out of plane法がある。Out of plane法は膜面に対して平行な格子面を評価する手法である。Out of plane法の光学系において、入射面（入射線と回折線が張る面）は膜面と垂直となるように設定される¹¹⁾。 θ は前述の回折角、 ω は原点角に対する試料の回転角であり、 $2\theta/\omega$ スキャンは、 θ の変化量と ω の変化量の関係を一定に保つことによって、薄膜の表面の回折パターンの情報を取り出す測定手法である。第3章及び第4章において言及するXRDパターンは、Out of plane法によるものである。その回折パターンのピーク位置は、塗布膜のラメラ構造の周期間隔および配向についての情報が含まれている。ピーク強度の比較は、ガラスまたは未塗布の基板の測定値によって規格化を行った波形に対して行う。本測定におけるX線の侵入深さは、RSC Mater Adv.のSupplementary Information¹²⁾のように、約 $3.5\ \mu\text{m}$ と見積もられている。

塗布液及び塗布膜の外観撮影

デジタルマイクロスコープ VHX-5000 (キーエンス社)¹³⁾

照明：付属のリング形状の白色LED照明、及びファイバー光

レンズ：VH-Z00R

撮影倍率：可変

撮影角度： 45° もしくは 90°

デジタルカメラ EOS Kiss X8i (キヤノン社)¹⁴⁾

照明：蛍光灯

レンズ : EF-S18-55 mm F4-5.6 IS STM

焦点距離 55 mm、最大撮影倍率 : 0.25 倍

撮影角度 : およそ 70 - 80°

サンプル表面の可視像は、デジタルマイクロスコープ及びデジタルカメラによって画像を得る。いずれも CMOS センサーにより受光し、デジタル処理によるカラー画像を得るものである。塗布膜及び基板サンプルは、防振対策が施された測定ステージ上にセットする。撮影角度は適宜可変した。周辺からの迷光を避けるため、ステージには遮光ボックスが取り付けられている。

第2章の参考文献

- 1) Tagawa, R.; Masu, H.; Itoh, T.; Hoshino, K. Solution-cast self-assembled films of perchlorate-doped oligo(3-methoxythiophene) showing a gold-like luster. *RSC Adv* **2014**, *4*, 24053– 24058.
- 2) Kubo, M.; Horikoshi, K.; Hoshino, K. Effect of Polymerization Condition on the Color and Structure of Organic Metallic Lustrous Films. Imaging Conference JAPAN 2018, Proceedings pp. 135-136, June 19-21, 2018, Chiba, Japan.
- 3) Takashina, Y.; Hoshino, K. Effect of π - π Interaction-Induced Secondary Doping on the Gold-Like Luster of Oligo(3-methoxythiophene) Cast Films. *Polymer Journal*, *51*, pp. 591–599 (2019)
- 4) 立木 美奈子, 令和3年度千葉大学大学院博士論文 第2章
- 5) 分光測色計 CM-600d 取り扱い説明書 コニカミノルタ社
- 6) 清井 計弥, 清水 晋二, 井村 健二, 測色システムの実際—物体色と光源色, 日本色彩学会誌 *33*(1), pp. 33-39 (2009)
- 7) 顕微紫外可視近赤外分光光度計 MSV-370 取り扱い説明書 日本分光社
- 8) カラー3D レーザ顕微鏡 VK-9700 取り扱い説明書 キーエンス社
- 9) 接触式表面形状測定器 Dektak-3030 取り扱い説明書 アルバック社
- 10) 薄膜 X 線回折装置 X'Pert MRD 取り扱い説明書 Malvern Panalytical 社
- 11) 白澤 徹郎, 表面 X 線回折法の新展開, *Journal of the Vacuum Society of Japan*, Vol. *59*, No. *2*, pp. 26-34 (2016)
- 12) Tamura, R; Miyamoto, K.; Tsukada, S.; Hoshino, K. Edge-on lamellar crystallization of oligo(3-methoxythiophene) in polyester matrix films and a gold tone development thereof. *RSC Mater. Adv* **2022**, *3*, 3428-3437, Supplementary Information.
- 13) デジタルマイクロスコープ VHX-5000 取り扱い説明書 キーエンス社
- 14) デジタル一眼レフカメラ EOS Kiss X8i 取り扱い説明書 キヤノン社

第3章

3-メトキシチオフエン重合体の溶解挙動とその金色調光沢発現に及ぼす影響

はじめに

我々は、過塩素酸イオンをドーピングした 3-メトキシチオフエン重合体(以下 O3MeOT と称することがある)を化学重合により合成し、有機溶媒に溶解させた塗布液を調整し、その塗布液をガラス基板等に塗布、乾燥を行い、得られた塗布膜が金色調光沢を発現することを報告してきた⁴⁻⁶⁾。そして、化学重合条件が O3MeOT 膜の分光学的な特性に及ぼす影響の検討を行ってきた⁵⁻¹¹⁾。さらには、化学重合以外の手法として、電解重合した O3MeOT の金色調光沢の発現についても検討を行ってきた^{12,13)}。しかしながら、本重合体は、いくつかの非プロトン性極性溶媒には溶解する一方で、良溶媒が限定されるという課題がある。そして、O3MeOT と、溶媒分子の特性に基づく溶解性については、これまで検討がなされていない。本章では、3-メトキシチオフエン重合体と溶媒との相互作用を検討し、3-メトキシチオフエンと溶媒分子の双極子-双極子相互作用であるとの特定を行い、さらに、いくつかの良溶媒の選定に至る検討について述べる。そして、良溶媒にて調製した塗布液を用いて、塗布膜を作製し、膜の光学的物性、測色、及び膜構造の検討を行った。これらの検討を通じて、塗布液中で O3MeOT の π -ダイマーを形成しやすい溶媒を用いることで、高いエッジオンラメラの結晶化度、高い反射率、そして強い黄色味をもつ金色調光沢膜を得ることができた。これらの結果の詳細を、本章で説明する。

本章は、『杉浦聡哉、田村理人、土井浩敬、佐野凌平、塚田学、星野勝義: 3-メトキシチオフエンオリゴマーの溶解挙動とその金属調光沢発現に及ぼす影響, 日本画像学会誌, 60, 5, 458-466 (2021).』として査読ののち公開された内容に基づく。

3-1. 重合体の合成

重合体の化学重合は、第2章にて提示した材料を用いて、既報¹⁾を踏襲して、同様に行った。合成手順の模式図を Fig. 3-1.1. に示す。具体的には、O3MeOT の出発物質となる 3-メトキシチオフエン (>98%) 及び酸化剤として過塩素酸鉄(III)・n 水和物(無水和物としての含有量は 70.7%) を富士フィルム和光純薬社より、アセトニトリル (>99.7%) 及びメタノ

ール (>99.8%) を関東化学工業社より購入したものをを用いた。すべての試薬は、購入したものをそのまま用いた。

まず、3-メトキシチオフェンが 0.1 M の含有量となるアセトニトリル溶液を調製し、三口フラスコに投入し、30 分間の窒素バブリングを、350 rpm の回転撹拌下で行った。次に、得られた 3-メトキシチオフェン溶液に対し、別途調整した過塩素酸鉄(III)・n 水和物が 0.2 M の含有量となるアセトニトリル溶液を準備し、瞬時に全量を滴下することで重合を開始した。その後、溶液を 2 時間回転撹拌することで、沈殿物を得た。沈殿物を採取するため、メンブレンフィルター (孔径: 0.1 μm) によって、吸引ろ過を行った。そして、フィルター上の残渣を、メタノールで繰り返し洗浄したのち、50°C で 90 分間真空乾燥を行って、目的物である O3MeOT を得た。重量ベースの収率は 96% であった。

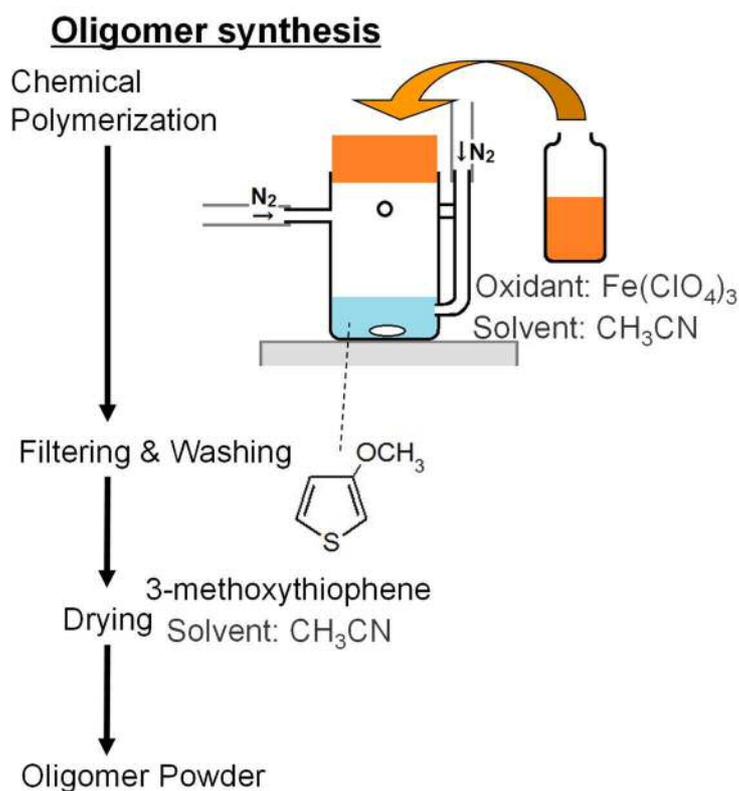


Fig. 3-1.1. Schematic diagram of O3MeOT synthesis

3-2. ハンセンの溶解度パラメータを用いた塗布溶媒の選定

O3MeOT を含む塗布液を調製するための溶媒は、ドナー数（以下 DN と称することがある）、双極子モーメント及びハンセンの溶解度パラメータ（以下 HSP と称することがある）に基づいて選定した。ここで、HSP とは、分散力項 Δd 、双極子間力項 Δp 、および水素結合力項 Δh の 3 つの成分から構成される指標である。O3MeOT の HSP を (Δdo , Δpo , Δho)、溶媒の HSP を (Δds , Δps , Δhs) としたとき、式(3.1)で与えられる O3MeOT と溶媒分子との距離 Ra が近いほど、O3MeOT と溶媒は相互に溶解しやすいと考えることができる¹⁴⁻¹⁸⁾。

$$Ra^2 = 4(\Delta ds - \Delta do)^2 + (\Delta ps - \Delta po)^2 + (\Delta hs - \Delta ho)^2 \quad (3.1)$$

ヒルデブランドの正則溶液論¹⁹⁾では、分子 A の溶解度パラメータ (δA) は、蒸発エネルギー (δE_A) と分子体積 (V_A) から、式(3.2)で与えられる。

$$\delta A = (\delta E_A / V_A)^{\frac{1}{2}} \quad (3.2)$$

ここで、蒸発エネルギー (δE_A) は、蒸発潜熱 (δH_A)、気体定数 (R)、及び絶対温度 (T) を用いて、式(3.3)で与えられる。そのため、式(3.2)の溶解度パラメータは、正則溶液論のもと、蒸発潜熱と分子体積を用いて式(3.4)のように表すことができる。

$$\delta E_A = \delta H_A - RT \quad (3.3)$$

$$\delta A = ((\delta H_A - RT) / V_A)^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

そして、上記で示した蒸発潜熱 (δH_A) を、溶質-溶媒分子間に働く相互作用力の 3 つの成分、すなわち分散力項 Δd 、双極子間力項 Δp 、水素結合力項 Δh に分割して表したものが、HSP である。チオフェン類への HSP の検討においては、ポリヘキシルチオフェンへの適用事例がある。溶媒へのポリマーの溶解挙動はハンセンの溶解度パラメータより求めた HSP 値が支配的であるが、一方で、凝集体中の結晶化度を決定する溶媒の特性は、必ずしも同じものとはならないとの報告がある²⁰⁾。

O3MeOT 及び選定した溶媒の HSP は、HSPiP ver 5.202 を用いて算出した。ソフトウェアは HSPiP チームより購入した。なお、本研究では、計算を簡単にするため、O3MeOT の代わりにその構成単位である 3-メトキシチオフェン分子 (3MeOT) に対して、計算を行った。Table 3-2.1 に HSP の各パラメータを示す。

Table 3-2.1. Hansen Solubility Parameters (HSP) of 3MeOT.

Molecule	Δdo (J cm ⁻³) ^{1/2}	Δpo (J cm ⁻³) ^{1/2}	Δho (J cm ⁻³) ^{1/2}
3MeOT	20.4	4.6	8.4

そして、Table 3-2.2 に示した種々の溶媒に、前段で得られた O3MeOT が 1 重量パーセント濃度となるように加えた。30 分間の回転攪拌を行うことによって、塗布液を調製した。

Table 3-2.2. HSP, DN, dipole moment, and grade of solvents employed in this study.

Solvent	Δds (J cm ⁻³) ^{1/2}	Δps (J cm ⁻³) ^{1/2}	Δhs (J cm ⁻³) ^{1/2}	DN	Dipole moment (D)	Grade
γ -Butyrolactone	18.0	16.6	7.4	18.0	5.1	3
Propylene carbonate	20.0	18.0	4.1	15.1	4.9	3
Dimethyl sulfoxide	18.4	16.4	10.2	29.8	4.0	3
Nitromethane	15.8	18.8	6.1	2.7	3.6	3
N-Methyl-2-pyrrolidone	18.0	12.3	7.2	27.3	3.6	3
Acetonitrile	15.3	18.0	6.1	14.1	3.4	3
Acetone	15.5	10.4	7.0	17.0	2.9	2
Tetrahydrofuran	16.8	5.7	8.0	8.0	1.8	2
Methanol	14.7	12.3	22.3	19.1	1.7	2
1,4-Dioxane	17.5	1.8	9.0	14.8	0.5	2
Hexane	14.9	0.0	0.0	0	1.9	1
Ethyl acetate	15.8	5.3	7.2	18.5	1.7	1
iso-Propyl acetate	14.9	4.5	8.2	33.5	1.7	1
Toluene	18.0	1.4	2.0	0.1	0.4	1

溶媒はそれぞれ、ニトロメタン (>98.0%) を東京化成工業社より、メタノール (>99.8%) およびトルエン (99.5%) を富士フィルム和光純薬社より、1,4-ジオキサン (>99.5%)、ヘキサン (>96.0%)、テトラヒドロフラン (>99.7%)、エタノール (>99.5%)、2-プロパノール

ル (>99.7%)、アセトニトリル (>99.7%)、N-メチル-2-ピロリジノン (>99.0%)、ジメチルスルホキシド (>99.0%)、炭酸プロピレン (>99.5%)、アセトン (>99.5%)、および γ -ブチロラクトン (>99.0%) を関東化学社より購入して用いた。すべての溶媒は、購入したものをそのまま用いた。

Table 3-2.1 および Table 3-2.2 では、HSP の 3 つの項を、3MeOT では(Δdo , Δpo , Δho)として示し、溶媒では(Δds , Δps , Δhs)として示した。溶媒においては、さらに、その他の溶媒パラメータとしてドナー数 DN と双極子モーメントを調査した結果を Table 3-2.2 に記載した²¹⁻²⁴)。

3-3. 溶解試験および塗布液の調製

O3MeOT を溶媒に投入して回転攪拌した後を得られた塗布液の典型的な例を Fig. 3-3.1 に示す。良好な溶解性を示すものは、塗布液が濃青色に呈色した (a, 炭酸プロピレン)。一方で塗布液がわずかに呈色し O3MeOT の微粒子が分散様の形態を示すもの (b, アセトン)、及び全く溶解しないもの (c, ヘキサン) の 3 種類が典型であった。溶解性の定性的な評価指標として、グレード付けによる指標付けを行った。塗布液が濃青色に呈するもの、塗布液がわずかに呈色するもの、及び全く呈色しないものを順にグレード 3、2、及び 1 とした。溶解性グレードと Ra 、DN、双極子モーメント、及び Δps の関係を Fig. 3-3.2 に示す。相関係数は、 Ra 、DN、双極子モーメント、及び Δps のそれぞれに対し、0.34、0.20、0.81、及び 0.89 となった。

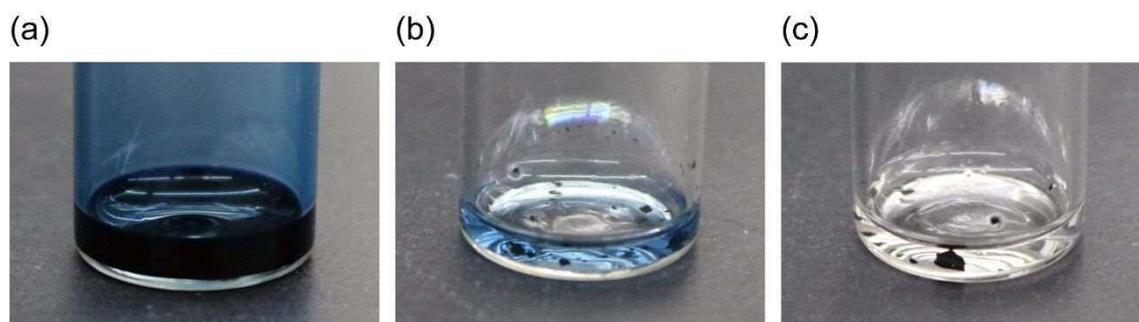


Fig. 3-3.1. Photographs of solutions obtained by adding O3MeOT to propylene carbonate (a), acetone (b), and tetrahydrofuran (c), and stirring for 30 min. The amount of O3MeOT added to the solvents is 1 % by weight.

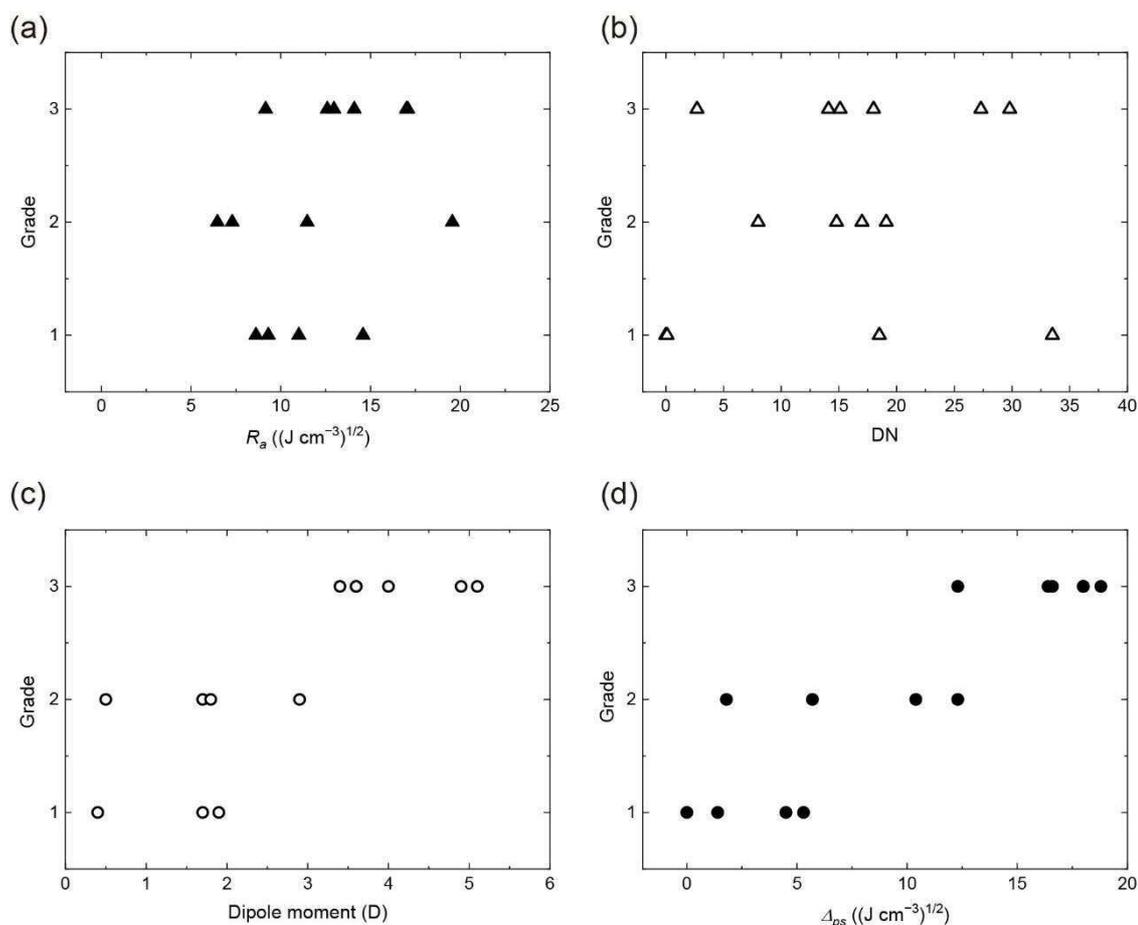


Fig. 3-3.2. Dependence of grade on R_a (a), DN (b), dipole moment (c), and Δp_s (d).

このことから、溶解グレードは R_a および DN とは弱い相関しか示さないが、一方で、双極子モーメントおよび Δp_s と強い相関を示すことがわかった。この結果から、O3MeOT が溶媒に溶解する駆動力は、双極子-双極子相互作用であり、双極子モーメントが 3 D を超える、あるいは Δp_s の値が $12 (\text{J/cm}^3)^{1/2}$ を超える溶媒が良溶媒となると考えられる。

次に、3MeOT 分子と溶媒分子の双極子-双極子相互作用の可視化を試みる目的で、分子動力学計算を行った。分子力場は Molecular Mechanics program 2 を用いた。各原子の表面電荷は拡張 Hückel 法によって求めた。計算を簡単にするため、3MeOT 分子と溶媒分子各々 1 個ずつを配置し計算を行った。そして、3MeOT 分子と溶媒分子が、エネルギー的に最安定な構造をとった場合の、3MeOT 分子と溶媒分子それぞれの電荷の偏りを算出した。分子内における最大部分電荷と最小部分電荷を求めた結果を Table 3-3.1 に示す。3MeOT 分子においては、チオフェン環の硫黄原子が負の電荷を、メトキシ基の酸素原子が正の電荷を持つ結果となった。また、いずれの溶媒分子も、電荷の偏りを持つ結果となった。この計算結

果は、溶媒中においては、3MeOT 分子と溶媒分子の両者ともに双極子が存在することを示唆しており、3MeOT 分子と溶媒分子の間で双極子-双極子相互作用が誘起され、チオフェンを溶媒が取り囲むような安定構造が形成され得ることを示唆している。

Table 3-3.1. Results of molecular mechanics calculation.

Solvents	Maximum partial charge (arb.units)	Minimum partial charge (arb.units)
3MeOT	0.85	-0.31
Nitromethane	1.29	-0.69
γ -Butyrolactone	0.85	-0.63
Propylene carbonate	0.85	-0.73

また、Table 3-2.2 で選定した溶媒のうち、DN が非常に大きなジメチルスルホキシド及び N-メチル-2-ピロリドン、塗布液を調製するための溶媒に用いた場合について補足する。この場合は、O3MeOT は十分に溶解する一方で、徐々に O3MeOT の脱ドーピング反応が進行するとの検討がなされている（文献 11 の Supplementary Information 参照）。また、アセトニトリルを溶媒に用いた場合についても補足する。アセトニトリルを用いた場合も O3MeOT は十分に溶解するが、アセトニトリルは沸点が低いため、蒸発速度が速いことに起因して、塗布膜は、光沢の低い茶色がかった金色調光沢膜になるとの検討がなされている。さらに、このアセトニトリルを溶媒として用いた膜では、表面をラビングすることによって、金色調光沢を発現するとの検討もなされている。ただし、拡散反射成分の大きい金色調を示す^{4,5)}。これらのことから、以降の塗布膜の議論では、ニトロメタン、炭酸プロピレン、及び γ -ブチロラク톤の 3 種類の溶媒を良溶媒として選定し、この 3 種類の溶媒にて調製した塗布液を用いて作製した塗布膜に関して、検討を行った。この 3 種類の溶媒を選定した理由は、溶解グレードが 3 となり、脱ドーピング反応を起こすことがなく、さらに、塗布膜が良好なドロップキャスト製膜性を有するためである。

3-4. 塗布膜の作製及び膜物性

塗布膜の作製

塗布膜は、ニトロメタン、炭酸プロピレン、及び γ -ブチロラクトンを用いて O3MeOT の塗布液（1 重量パーセント）を、第 2 章の方法に従い作製した。詳細は以下の手順である。

ガラス基板（15 mm×25 mm）を準備し、アセトンを用いて 20 分間の超音波洗浄を行った。そして、前節で得られた塗布液を、マイクロピペッターで採取し、洗浄したガラス基板の表面全体に広がるよう滴下し、塗布を行った。得られたウエット膜を、室温の大気中にて自然乾燥、または 60 °C で 1 時間の温風乾燥を行い、塗布膜を得た。また、塗布液は、我々の以前の報告を踏襲し、液の調製直後から 1 日間の静置を行ったものを用いた⁵⁾。得られた塗布膜の写真を Fig. 3-4.1 に示す。写真観察時には、塗布膜の横に、ステンレス製の定規を、膜面と垂直になるよう立てかけている。膜の表面に、定規の目盛りの映り込みが観察されており、金色調の光沢を視認できた。面谷らによれば、金色や銀色は、単に色だけの概念ではなく、物体表面の色の分布情報から、形状に対応する特定の反射特性（光沢）を確認できたときに得られるような、上位の認識概念であるとの報告がある²⁵⁻²⁸⁾。膜の色相は、ニトロメタンを用いた塗布液からなる塗布膜が、最も黄色味が強く、次いで炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトンを用いた塗布膜の順で、赤色味が増加した。また、色調も同じ順で低下しており、特に、 γ -ブチロラクトンを用いた塗布液からなる塗布膜では、茶色に近い暗い赤色味を呈した。

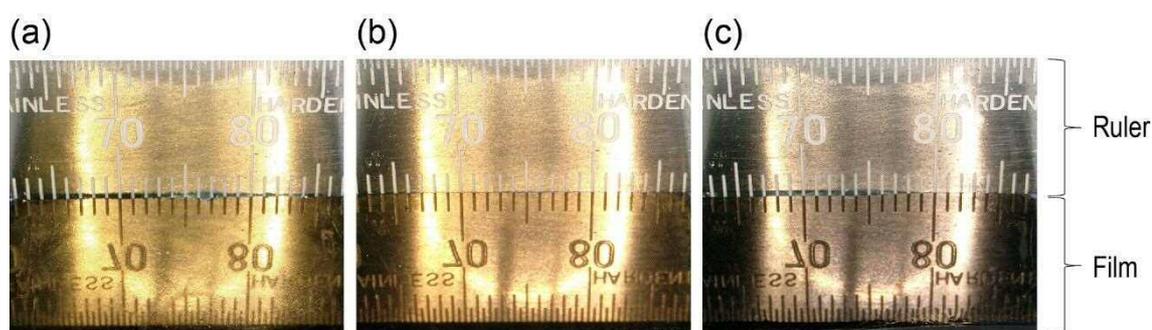


Fig. 3-4.1. Photographs of O3MeOT films prepared from nitromethane (a), propylene carbonate (b), and γ -butyrolactone (c) coating solutions. Film thicknesses are 1.9, 1.6, and 1.0 μm for (a), (b), and (c), respectively.

塗布膜の分光学的特性

そこで次に、塗布膜の光沢と色を定量化することを目的として、正反射スペクトル測定及び測色計による測色を行った。Figure. 3-4.1 に示した各塗布膜の正反射スペクトルを Fig. 3-4.2 に示す。ニトロメタンを用いた塗布膜では、既報のように⁴⁻⁶⁾、紫 (380 - 450 nm)及び青 (450 - 495 nm)領域の反射が小さく、黄 (570 - 590 nm)、オレンジ (590 - 620 nm)、赤 (620 - 750 nm)領域の反射が大きい。そして、緑 (495 - 570 nm)領域で、中程度の反射を示す。これらのことから、塗布膜は金色調を示すことがわかる。一方で、炭酸プロピレン及び γ -ブチロラクトンを用いた塗布膜では、反射波長の領域は、ニトロメタンを用いた塗布膜とほぼ変わらないが、反射率の最大値は、ニトロメタンを用いた塗布膜と比較し、それぞれ約 2/3 及び 1/3 に減少した。特に、 γ -ブチロラクトンを用いた塗布膜では、緑及び黄の波長領域で、反射率低下が大きく、このことが、赤色味の増加及び明度の低下の視認を引き起こしていると考えられる。塗布膜の a^* , b^* 色度図を Fig. 3-4.3a に示す。色度図上も、色変化が確認できた。ニトロメタンを用いた塗布液からなる膜の色度 (●) は、金属の金を蒸着した膜の色度 (○) に近く、一方で、炭酸プロピレン (▲) 及び γ -ブチロラクトン (■) を用いた塗布液からなる膜では、 b^* 値が低下し、黄色味が減少する結果となった。

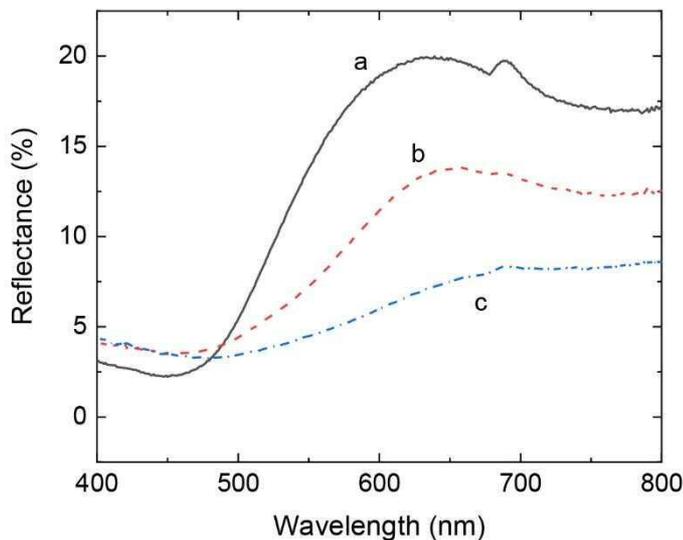


Fig. 3-4.2. Specular reflection spectra of O3MeOT films prepared from nitromethane (a), propylene carbonate (b), and γ -butyrolactone (c) coating solutions.

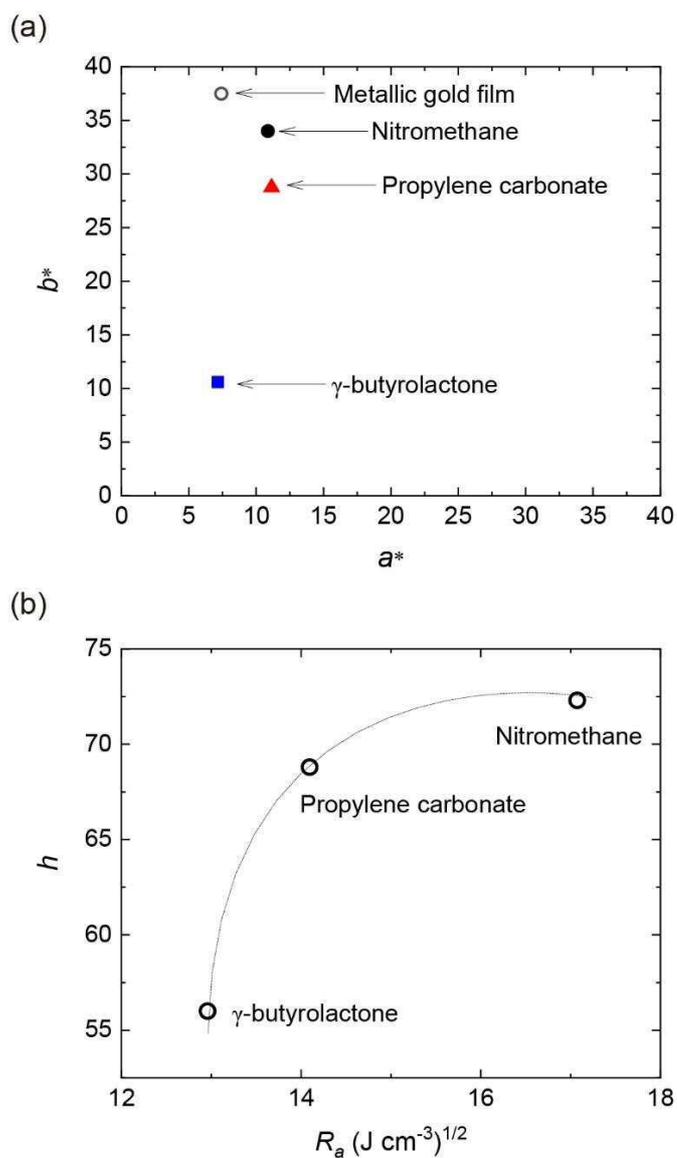


Fig. 3-4.3. (a) a^* , b^* chromaticity diagram of the O3MeOT films prepared from nitromethane, propylene carbonate, and γ -butyrolactone coating solutions. For comparison, the chromaticity of vacuum-evaporated gold film was also included. (b) A relationship between h and R_a for the O3MeOT films in (a).

膜構造と光沢発現及び色調変化への影響

前節の検討では、O3MeOT の溶媒に対する定性的な溶解性グレード評価結果は、ハンセンの距離 Ra と弱い相関しか示さない結果となった。しかし、前節で実際に塗布膜の作製を行った3種類の良溶媒においては、ハンセンの距離 Ra が O3MeOT の溶解性の指標となることが期待される。その理由のひとつとして、O3MeOT を各溶媒に溶解することで作製した塗布液では、ハンセンの距離 Ra が大きい順に、塗布液の粘度が上昇する傾向が確認されたことが挙げられる。ニトロメタン ($Ra = 17.1 (\text{J cm}^3)^{1/2}$) > 炭酸プロピレン ($Ra = 14.1 (\text{J cm}^3)^{1/2}$) > γ -ブチロラクトン ($Ra = 13.0 (\text{J cm}^3)^{1/2}$) の順である。このことから、粘度が高いニトロメタンを用いた塗布液中では、O3MeOT は単分子状態としての溶解度は低く、会合体を形成することによって溶解しており、 Ra 値が相対的に大きくなっていると考えられる。一方で、粘度上昇の小さな γ -ブチロラクトンを用いた塗布液中では、O3MeOT は非会合体として溶解しており、単分子の O3MeOT の溶解度は高いと推定され、 Ra 値は相対的に小さくなっていると考えられる。以上の考察に基づいて、Fig. 3-4.3a から、以下の式(3.5)を用いて算出した色相角 h とハンセンの距離 Ra の関係を検討した。

$$h = \tan^{-1}(b^*/a^*) \quad (3.5)$$

ニトロメタン、炭酸プロピレン及び γ -ブチロラクトンを用いた塗布液からなる O3MeOT 膜の色相角 h とハンセンの距離 Ra の関係を Fig. 3-4.3b に示す。色相角 h は Ra が減少するにつれて減少した。 a^*, b^* 色度図の第一象限では、 h が小さくなることは赤色味が増すことを意味するため、この結果は、良溶媒を用いた塗布液からなる塗布膜ほど、赤色味が強く、明度が低い膜が得られたことを示している。

さらに、溶解グレードで層別し、ハンセンの距離と双極子相互作用の関係を検証した結果を Fig.3-4.4 に示す。二次関数での近似が良好な相関係数を得られることが確認できた。ハンセンの距離と双極子相互作用は極小となる点をもち、その極小となる点は、溶解性が大きいほど、大きな値を取ることがわかる。特に、溶解グレードが2及び3の場合、それぞれ相関係数は $R = 0.95$, $R = 0.91$ と非常に良好な相関が得られた。ただし、溶解グレードが1のサンプルに対しては、ハンセンの距離と双極子相互作用の関係は、場合は、相関係数が $R = 0.64$ と比較的相関が悪いことに留意すべきである。これは、溶解グレードが1の判断は、攪拌時間 30 min でのスターラー攪拌の条件下であり、グレード1のものであっても、より強力な溶解手段(長時間の攪拌や超音波分散)を行うなどすれば、わずかに溶解するものの混じっている可能性があるためと考えられる。そして、溶解グレードが3、すなわち最も良好な溶解性を示すとき、ハンセンの双極子相互作用 $\Delta\mu_s$ が $12 (\text{J cm}^3)^{1/2}$ のとき、ハンセンの距離 Ra は極小となり、それ以上では常に良好な溶解性を示すことがわかった。以上から、溶

解の駆動力がハンセンの双極子相互作用であり、3-メトキシチオフェン重合体と溶媒との間の溶解しやすさの強い指標となり得ることを裏付けることができた。

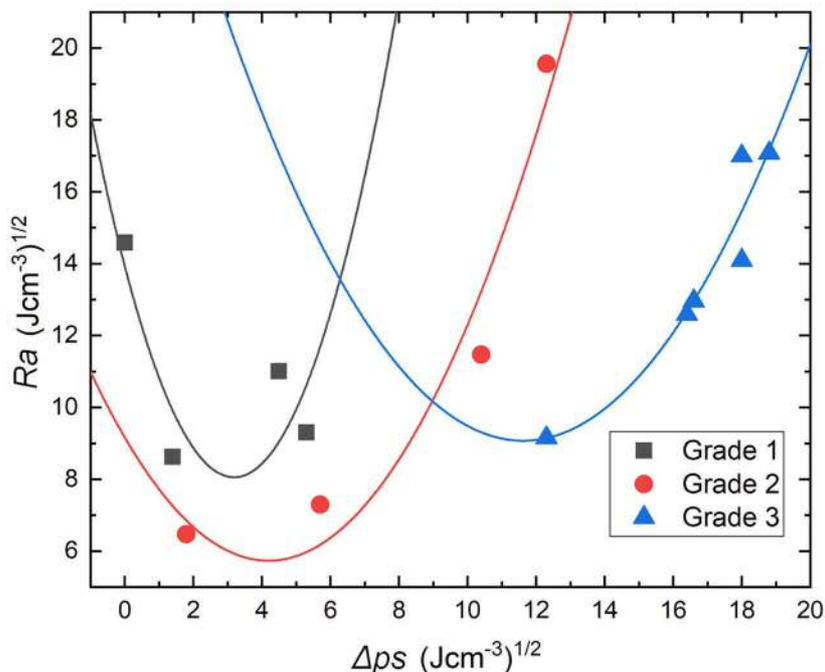


Fig.3-4.4. Relationship between Ra and Δps classified by dissolution grade of O3MeOT.

以上の光沢、正反射率及び色味の違いを検証するため、塗布膜の X 線回折測定を行い、膜構造を検証した。チオフェン類の検討では、ポリアルキルチオフェンの膜構造においては、その固体中にラメラ結晶ドメインが存在し、ラメラ結晶ドメインが非晶質領域に取り囲まれた半結晶性ポリマーであるとの報告がある²⁹⁾。ここで、ラメラ結晶ドメインは Fig. 3-4.5A で規定される格子定数 a , b , 及び c をもつような、斜方晶系の単位格子で構成されている。さらに、ポリ(3-オクチルチオフェン)のキャスト塗布膜では、格子定数 a , b , および c は、それぞれ 2.07, 0.38, 0.77 nm となるとの報告がある³⁰⁾。そして、我々の以前の報告で、ニトロメタンを用いた塗布液から作製された O3MeOT 膜では、結晶ドメインがポリアルキルチオフェンと同様の構造をもつことが示されている⁴⁻⁶⁾。X 線回折測定結果を Fig. 3-4.5B に示す。図中のスペクトル a は、ニトロメタンを用いた塗布液から作製された O3MeOT 膜の XRD パターンである。 $2\theta = 7.84, 15.49$, 及び 24.73° に回折ピークが確認できた。ここで、 7.84° と 15.49° のピークは、それぞれ、結晶学的に(100)面の反射と、(200)面の反射を表している。このことから、本検討で作製したニトロメタンを用いた塗布液からなる O3MeOT 膜において、ラメラ結晶の層構造が存在することが確認できた。そして、 $2\theta =$

7.84° のピークから、ラメラの層間距離 $a = 1.13 \text{ nm}$ と算出した。一方で、 $2\theta = 24.73^\circ$ のピークは、O3MeOT 鎖の π - π スタッキングに起因する (020) 面の反射を表している。このピークから、 π スタッキングの鎖間距離 $b = 0.36 \text{ nm}$ と算出した。X 線回折測定は、面外モードで行っており、膜厚方向の格子定数に感度を持つと考えられる。このことから、 $2\theta = 7.84$ および 15.49° のピークが、Fig. 3-4.5C に示すエッジオン型のラメラ結晶の存在を示し、 $2\theta = 24.73^\circ$ のピークが、Fig. 3-4.5D に示すフェイスオン型のラメラ結晶の存在を示すと考えられる。そして、(100)面からの反射に起因する $2\theta = 7.84^\circ$ のピーク強度が、(020)面からの反射に起因する 24.73° のピーク強度に対して、非常に大きいことから、膜中に含まれるラメラ結晶の配向形態としては、ほぼエッジオン配向が占めていると解釈できる。我々の以前の報告^{5,11)}で、正反射率と b^* 値が、エッジオン型のラメラ結晶の量と関連し、エッジオンラメラ結晶の量が多いほど、強い光沢を示し、色味も黄色味を増すことを示している。さらに近年の報告で、O3MeOT 膜が金色調光沢を示す要因は、エッジオンラメラ結晶が発現する大きな光学定数に起因しており、構造色や単純な Drude の金属応答モデルに基づく反射によらないと考察している³¹⁾。

炭酸プロピレンおよび γ -ブチロラクトン塗布液から作製された塗布膜の XRD パターンを、それぞれ Fig. 3-4.5B のスペクトル b 及び c に示す。フェイスオンラメラの結晶化度を示す $2\theta = 25^\circ$ 近傍のピーク強度は、ニトロメタン、炭酸プロピレン及び γ -ブチロラクトンのいずれの塗布膜でも、ほぼ同程度である。一方で、エッジオンラメラ結晶の結晶化度を示す $2\theta = 8^\circ$ 近傍のピーク強度は、溶媒種によって異なり、強度が大きい順に、ニトロメタン > 炭酸プロピレン > γ -ブチロラクトンとなった。この序列は、正反射率の序列と同じ傾向である。すなわち、正反射率の大きさとエッジオンラメラ結晶の量は正の相関があることが示唆された。なお、それぞれの塗布膜の膜厚を Fig. 3-4.1 のキャプションに示しており、この違いを考慮したとしても、ピーク強度の序列は変わらない。本節で、塗布液の粘度が溶媒によって異なり、ニトロメタンを用いた塗布液が最も高いことを述べた。我々の以前の報告で、粘度測定及び分光学的測定によって、ニトロメタン塗布液中では、O3MeOT が二量化し、 π -ダイマーを形成していることを示している⁵⁾。この π -ダイマー形成の過程は、塗布液を調製した直後から徐々に進行し、21 時間を経過したのちに完了する。3-4 節において、1 日間の塗布液の静置を行ったのは、この π -ダイマー形成を行うためである。そして、 π -ダイマーが形成された塗布液を用いて塗布膜の作製を行うと、ウエット膜から乾燥膜を形成する過程で、 π -ダイマー同士のスタッキングが起こることで、エッジオンラメラ結晶の量が多い膜が得られることも示している。そして、炭酸プロピレンと γ -ブチロラクトンを用いた塗布液は、粘度が低く、O3MeOT の π -ダイマー形成が十分に進行していないと推定される。その結果、ニトロメタンを用いた塗布液から作製した塗布膜と比較して、エッジ

オンラメラの結晶化度が低くなったと解釈できる。

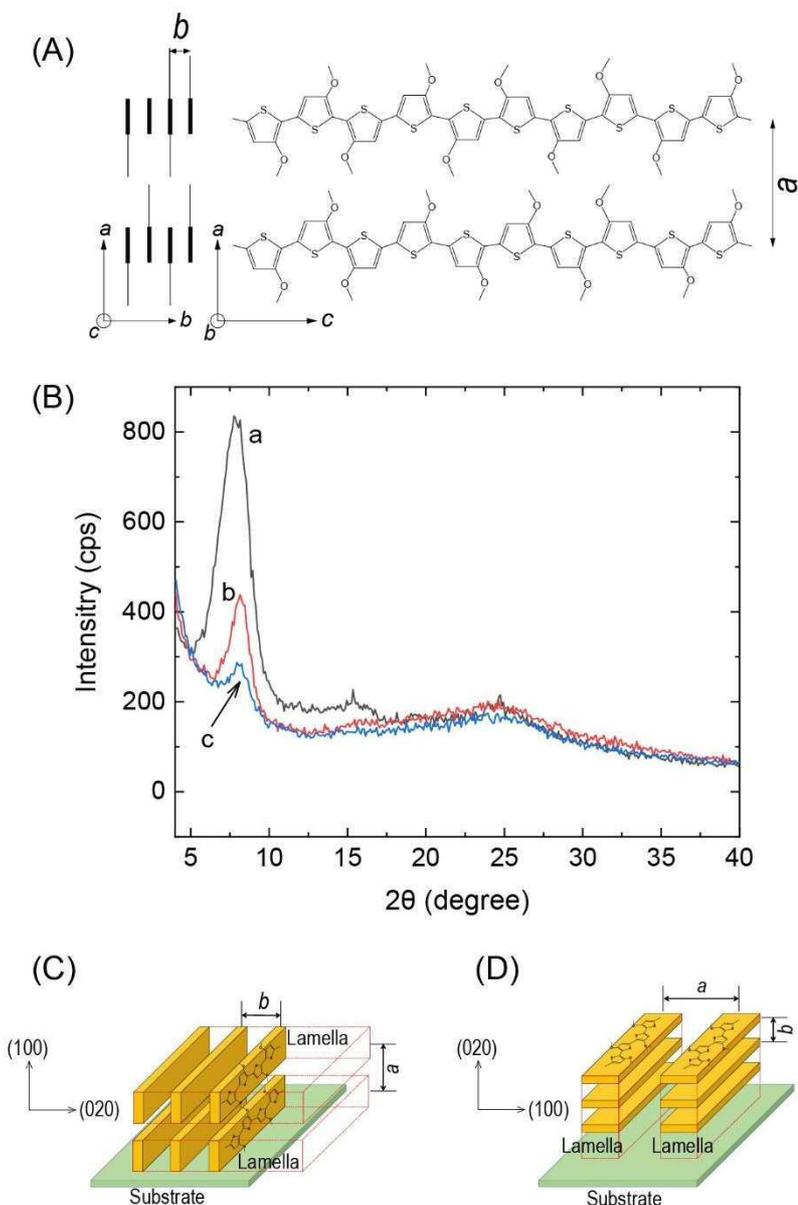


Fig. 3-4.5. (A) Schematic representation of the molecular arrangement of O3MeOT. (B) X-ray diffraction (XRD) patterns of O3MeOT films prepared from nitromethane (a), propylene carbonate (b), and γ -butyrolactone (c) coating solutions. (C) The edge-on lamellar structure. (D) The face-on lamellar structure.

以上の結果から、溶媒の種類により塗布膜の反射率が異なった理由は、塗布膜中のエッジオンラメラの結晶化度に違いが生じたためであると考えられる。そして、 π -ダイマーを形

成しやすい溶媒を用いることによって、エッジオンラメラの結晶化度を増加することができ、強い光沢を持つ塗布膜を得ることができることが示唆された。

本考察の検証のためには、今後、炭酸プロピレンと γ -ブチロラクトン塗布液の粘度測定や分光学的測定により、塗布液中の O3MeOT の溶解状態の検証が必要である。

さらに、Fig. 3-4.5B のスペクトル c に示す γ -ブチロラクトンを用いた塗布液から作製した塗布膜の色味について、考察を行った。スペクトル c においては、 $2\theta = 8^\circ$ 近傍のエッジオンラメラに帰属されるピークの強度と、 $2\theta = 25^\circ$ 近傍のフェイスオンラメラに帰属されるピークの強度が、ほぼ同じである。我々の以前の報告で、電解重合によって、O3MeOT のフェイスオンラメラが支配的な膜が形成可能なことを示している¹²⁾。フェイスオンラメラ結晶が支配的な膜の表面の反射色は、赤紫色であり、光沢が低い。このことから、 γ -ブチロラクトンを用いた塗布液から形成された塗布膜は、エッジオンラメラ結晶が十分に形成されておらず、ほぼ同量のエッジオンラメラ結晶とフェイスオンラメラ結晶が共存していると推定される。その結果、塗布膜は、光沢の低い茶色がかった赤色味を呈していると考えられる。そして、ニトロメタン及び炭酸プロピレンを用いた塗布液から作製された塗布膜が、それぞれ黄色味の強い金色調、及びやや赤味がかった金色調を呈している理由は、塗布膜中のフェイスオンラメラ結晶量に対し、エッジオンラメラの結晶量が十分に多いことによって、説明することができる。

第3章のまとめ

本章では、過塩素酸イオンがドーピングされた 3-メトキシチオフエン重合体について、溶媒の種々のパラメータ、中でもハンセンの溶解度パラメータに基づき溶解性について考察を行うとともに、選定された最適溶媒を用いて塗布液を作成し、ドロップキャストによって作製した塗布膜の物性について検討を行った。

まず、3-メトキシチオフエン重合体の溶解性に関しては、溶媒の双極子モーメントおよびハンセンの溶解度パラメータのうち Δps と強い相関を示し、 Ra および DN とは弱い相関しか示さないことがわかった。この結果から、O3MeOT の溶解の駆動力は双極子-双極子相互作用であり、双極子モーメントが $3 D$ を超える、あるいは Δps の値が $12 (J/cm^3)^{1/2}$ を超える溶媒が良溶媒となることが判明した。

次に、良溶媒として炭酸プロピレンおよび γ -ブチロラクトンを選定し、既報にあるニトロメタンとともに、それぞれ塗布液を調製し、製膜を行った。ニトロメタンを用いた塗布液から作製した塗布膜では、紫 (380 - 450 nm) および青 (450 - 495 nm) 領域の反射が大きく、黄 (570 - 590 nm)、オレンジ (590 - 620 nm)、赤 (620 - 750 nm) 領域の反射が小さい。そして緑色領域 (495 - 570 nm) に中程度の反射を示すことから金色調を示す一方で、炭酸プロピレンおよび γ -ブチロラクトンを用いた塗布液から作製した塗布膜では、反射波長の領域はニトロメタンを用いた塗布膜とほぼ変わらない一方で、反射率の最大値は、ニトロメタンを用いた塗布膜と比較して、それぞれ約 $2/3$ 及び $1/3$ に減少した。特に γ -ブチロラクトン塗布液においては、緑色および黄色波長領域の反射率の低下が著しく、赤色味の増加と明度の低下が顕在化した。

このメカニズムとして、塗布膜の X 線回折測定から、 $2\theta = 8^\circ$ 近傍のエッジオンラメラに帰属されるピーク強度と、 $2\theta = 25^\circ$ 近傍のフェイスオンラメラのピーク強度がほぼ同じであることに注目した。 γ -ブチロラクトン塗布液から形成された膜においては、エッジオンラメラ結晶が十分に形成されず、ほぼ同量のエッジオンラメラ結晶とフェイスオンラメラ結晶が共存しているために、膜は光沢の低い茶色がかった赤色味を呈したものと考えられる。このことは、塗布液中で 3MeOT の π -ダイマー形成が十分に進行せず、その結果、ニトロメタンの場合と比較してエッジオンラメラの結晶化度が低くなったものと解釈される。そして、ニトロメタン及び炭酸プロピレンを用いた塗布液から作製された塗布膜が、それぞれ黄色味の強い金色調およびやや赤味がかった金色調を呈したのは、膜中のフェイスオンラメラ結晶の量に対し、エッジオンラメラの結晶量が十分に多いためと考えられる。

3-メトキシチオフエン重合体は、以下の観点で、工業的応用に必要な要件を満たすと期待される世界初の金色調光沢発現材料である。すなわち、金属を含まず、溶媒に可溶で、製膜性が良好で、塗布膜は軽量かつ耐候性といった経時安定性にも優れるという観点である。

しかしながら、これまで塗布液を形成するための良溶媒の探索指針や、溶媒種が塗布膜の分光学的な特性に与える影響については、ほとんど知見がなかった。本研究を通じ、その一部を明らかにでき、光沢や色調を制御するための基盤技術を築くことができた。今後、本研究で明らかにした双極子-双極子相互作用に基づいたさらなる溶媒探索を行うことで、より π -ダイマー形成能に優れた良溶媒の探索が可能となったと考える。さらに、本研究の内容は、色彩工学の発展に寄与するだけでなく、分子配向制御の概念に依拠することから、ポリ(3-アルキルチオフェン)で先行するような有機エレクトロニクス発展にも貢献するものと期待できる。

第3章の参考文献

- 1) Smith, G. B. ; Gentle, A. ; Swift, P. ; Earp A. ; Mronga, N. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 79, pp. 163–177 (2003).
- 2) Schoppe, R. *Aluminum Pigments for Plastics*, June, 2011, pp. 1-18,
https://www.silberline.com/uploadedFiles/About_Silberline/Product_Literature_Downloads/Plastics_Literature_Downloads/Aluminum%20Pigments%20for%20Plastics%20Complete%20Jun%206%202011_web.pdf, accessed March 2019.
- 3) Hoshino, K.; Tachiki, M. ; Tsukada, S. 高分子量チオフエンオリゴマーを用いた金色調・ブロンズ調を発現する水性塗料の開発, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 94, pp. 40–46 (2021) [in Japanese].
- 4) Tagawa, R. ; Masu, H. ; Itoh, T. ; Hoshino, K. Solution-Cast Self-Assembled Films of Perchlorate-Doped Oligo(3-methoxythiophene) Showing a Gold-Like Luster. *RSC Advances*, 4, pp. 24053–24058 (2014).
- 5) Takashina, Y. ; Mitogawa, T. ; Saito, K. ; Hoshino, K. Chemical Events in Oligo(3-methoxythiophene) Coating Solutions and Their Effect on the Goldlike Coating Film Properties. *Langmuir*, 34, pp. 3049–3057 (2018).
- 6) Takashina, Y. ; Hoshino, K. Effect of π - π Interaction-Induced Secondary Doping on the Gold-Like Luster of Oligo(3-methoxythiophene) Cast Films. *Polymer Journal*, 51, pp. 591–599 (2019).
- 7) Kobayashi, M. ; Masu, H. ; Itoh, T. ; Hoshino K. Imaging Conference JAPAN 2014, Proceedings pp. 17-18, June 11–13, 2014, Tokyo, Japan. [in Japanese].
- 8) Saito, K. ; Hoshino, K. 1st TDU-CU Joint Meeting on Imaging Science and Technology, Proceedings pp.41-42, February 26-29, 2016, Chulalongkon University, Bangkok, Thailand.
- 9) Kubo, M.; Horikoshi, K. ; Hoshino, K. Imaging Conference JAPAN 2018, Proceedings pp. 135–136, June 19–21, 2018, Chiba, Japan. [in Japanese].
- 10) Doi, H.; Kubo, M. ; Tsukada, S. ; Hoshino, K. Effects of Dopant Type in Lustrous Film Properties of Oligo(3-methoxythiophene). *Journal of the Imaging Society of Japan*, pp. 34–39 (2020) [in Japanese].

- 11) Kubo, M. ; Doi, H. ; Saito, R. ; Horikoshi, K. ; Tsukada, S.; Hoshino, K. Effect of polymerization conditions on physicochemical properties of gold-like lustrous films of organic solvent soluble 3-methoxythiophene oligomers. *Polymer Journal*, in press.
<https://doi.org/10.1038/s41428-021-00496-w>
- 12) Tokuda, T.; Hoshino, K. Electropolymerized Films of 3-Methoxythiophene with a Potential Seep-Induced Gold-Like Luster. *Polymer Journal*, 48, pp. 1141–1149 (2016).
- 13) Takamura, D.; Tokuda, T. ; Hoshino, K. Preparation of Electropolymerized Films with a Gold-like Luster and Investigation of Polymerization Conditions. *Journal of the Imaging Society of Japan*, 55, pp. 519–526 (2016) [in Japanese].
- 14) Hansen, C. M. Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, Second Edition, CRC Press, (2007).
- 15) Yamamoto, H. ; Abbott, S.; Hansen, C. M. Consideration of Hansen Solubility Parameters. Preprint of Hansen Solubility Parameters 50th anniversary conference (2017), pp. 1–13 [in Japanese].
- 16) Alqarnia, M. H. ; Haq, N. ; Alam, P. ; Abdel-Kader, M. S. ; Foudah, A. I.; Shakeel, F. Solubility data, Hansen solubility parameters and thermodynamic behavior of pterostilbene in some pure solvents and different(PEG-400 + water) cosolvent compositions. *Journal of Molecular Liquids*, 331, Article No. 115700 (2021).
- 17) Faasen, D. P. ; Jarray, A. ; Zandvliet, H. J.W. ; Kooij, E. S. ; Kwiecinski, W. Hansen solubility parameters obtained via molecular dynamicssimulations as a route to predict siloxane surfactant adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 575, pp. 326-336 (2020).
- 18) Su, X. ; Shi, B. ; Wang, L. Investigation on three-dimensional solubility parameters for explanation and prediction of swelling degree of polydimethylsiloxane pervaporation membranes. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 54, pp. 1248–1258 (2015).
- 19) Hildebrand, J. H. The Solubility of Non-Electrolytes (Second edition). pp. 203, (New York: Reinhold Publishing Corporation; London: Chapman and Hall, Ltd., 1936).

- 20) Roesing, M. ; Howell, J. ; Boucher, D. Solubility Characteristics of Poly(3-hexylthiophene). *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **55**, pp. 1075–1087 (2017).
- 21) Edited by J. A. Dean, Lange's Hand Book of Chemistry. Twelfth Edition, McGRAW-HILL, Inc. (1979), pp. 10-103–10-116.
- 22) Edited by The Electrochemical Society of Japan, Denki Kagaku Bunkai. Fourth Edition, Maruzen Co., Ltd. (1985), p. 67 [in Japanese].
- 23) Gutmann, V. Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents. *Electrochim. Acta*, **21**, pp. 661–670 (1976).
- 24) Cataldo, F. A revision of the Gutmann donor numbers of a series of phosphoramides including TEPA. *European Chemical Bulletin*, **4**, pp. 92-97 (2015).
- 25) Koizumi, K.; Omodani, M. Clarifying the mechanism for perceiving gold and silver color by studying recognition behavior within limited observation area. *Journal of the Imaging Society of Japan*, **40**, pp. 209–213 (2001), <https://doi.org/10.11370/isj.40.209> [in Japanese].
- 26) Kojima, S.; Omodani, M. Recognition mechanism for gold color - Confirmation of necessity of shape recognition as a requirement for gold color recognition. *Journal of the Imaging Society of Japan*, **46**, pp. 357–362 (2007), <https://doi.org/10.11370/isj.46.357> [in Japanese].
- 27) Daira, T.; Omodani, M. Clarification of gold color recognition mechanism - A study on the effects of lighting condition -. *Journal of the Imaging Society of Japan*, **50**, pp. 498–502 (2011), <https://doi.org/10.11370/isj.50.498> [in Japanese].
- 28) Mizutani, Y. ; Omodani, M. Recognition mechanism of the gold/silver color – Evaluation of recognition transition from mirror appearance to silver/gold -. *Journal of the Imaging Society of Japan*, **54**, pp. 115–122 (2015), <https://doi.org/10.11370/isj.54.115> [in Japanese].
- 29) Abad, J. ; Espinosa, N. ; Ferrer, P. ; García-Valverde, R. ; Miguel, C. ; Padilla, J. ; Alcolea, A. ; Castro, G. R. ; Colchero, J. ; Urbina, A. Molecular Structure of Poly(3-alkylthiophenes) investigated by calorimetry and grazing incidence X-ray scattering. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **97**, pp. 109–118 (2012).
- 30) Prosa, T. J. ; Winokur, M. J.; Moulton, J. ; Smith, P. ; Heeger, A. J. X-ray structural

studies of poly(3-alkylthiophenes): An example of an inverse comb. *Macromolecules*, **25**, pp. 4364–4372 (1992).

- 31) Kubo, M. ; Tachiki, M. ; Mitogawa, T. ; Saito, K. ; Saito, R. ; Tsukada, S. ; Horiuchi, T. ; Hoshino, K. , Mechanistic Study on Gold-Like Luster Development of Solution-Cast Oligo(3-methoxythiophene) Film. *Coatings*, **11**, 861 (2021).

第4章

3-メトキシチオフエン重合体のラビングによる 金色調光沢発現

はじめに

前章では、3-メトキシチオフエン (3MeOT) 重合体の溶液をドロップキャストした塗膜の金色光沢発現に関して報告した。しかしながら、重合体の塗布液を作製後、滴下による塗布、乾燥、膜形成という過程を経由することから、複雑な工程となり、工業的な実装では高コストであり、また関連する工程すべてのばらつきが最終の色調に影響を及ぼし、品質ばらつきが大きい課題は依然として残る。そこで本章では、溶媒を用いず、塗布液を経由することなく、3MeOT 重合体の顆粒に操作を加えることにより、金色調光沢の発現を行う。具体的な操作は、重合体の顆粒に鉛直方向から加圧することと、加圧しつつ擦る、すなわちラビングすることである。本研究では、3MeOT 重合体顆粒のラビング挙動の基盤的検討について報告する。具体的には、ウレタンゴムのブレードを用いて、3MeOT 重合体に対し約 40 gf/mm のゴムブレード線圧を与えることで、まず圧力により 3MeOT オリゴマー顆粒が解砕すること、次に、50 回程度のラビングを繰り返すことでオリゴマーが徐々に配向し、金色調光沢を発現することを確認した。また、加圧によるタブレットサンプルにおいては、印加した荷重が増大するほど表面が平滑化し、金色調光沢が発現することを確認した。

本章は、『Satoya Sugiura; Terumasa Mitogawa; Kota Saito; Rihito Tamura; Satoru Tsukada; Takahiko Horiuchi; Katsuyoshi Hoshino, Slippage- and load-induced changes in the crystalline orientation of oligo(3-methoxythiophene) powder to develop a gold-tone luster. *RSC Advances*, **2022**, 12, 19965-19973.』として査読ののち公開された内容に基づく。

4-1. 重合体の合成

重合体の重合手順は、第2章にて提示した材料を用いて、既報¹⁾を踏襲し、同様に行った。具体的には、重合体の原料となる3-メトキシチオフエン (>98%) および酸化剤である過塩素酸鉄(Ⅲ)・n水和物 (無水和物としての含有量は70.7%) は富士フイルム和光純薬社、アセトニトリル (>99.7%) およびメタノール (>99.8%) は関東化学工業社より購入した。すべての試薬はそのまま使用した。

重合手法の詳細は以下の通りである。3-メトキシチオフエン 0.1 M を含有するアセトニトリル溶液を調製し、三ツロフラスコ内で 350 rpm で回転攪拌しながら 30 分間の窒素バブリングを行った。次に、こうして得られた溶液に過塩素酸鉄(Ⅲ)・n 水和物 0.2 M を含有するアセトニトリル溶液を瞬時に滴下した。その後、溶液を 2 時間攪拌し、生成した沈殿物をメンブレンフィルター（孔径: 0.1 μm ）を用いて吸引ろ過した。そして得られた残渣をメタノールで繰り返し洗浄し、50°C で 90 分間真空乾燥を行うことで 3-メトキシチオフエン重合体(以下 O3MeOT)を得た。重量ベースの収率は 96%であった²⁾。本手法は、第 3 章と同様である。

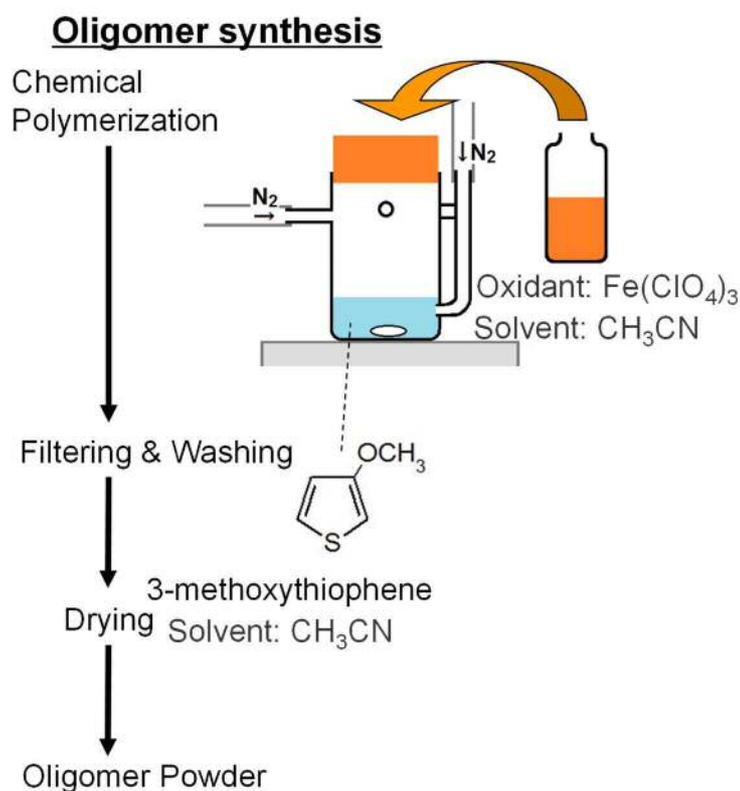


Fig. 4-1.1. Schematic diagram of O3MeOT synthesis

本手法で合成された O3MeOT は、黒褐色の顆粒である。これをメノウ乳鉢ですりつぶす操作を行ったところ、思いがけず金色調の光沢が得られた。本章におけるラビング及び加圧による金色調光沢の検証は、この現象を定量的に解き明かそうとする試みである。

4-2. ブレードラビングによる製膜及び膜物性

ラビングによる製膜方法の概略を Fig. 4-2.1 に示す。ラビング対象となる基板を可動式のステージ上に固定する。次に、基板上に、その後、ウレタンゴムによって形成されたゴムブレードを治具ホルダに保持し、基板との当接角が 45° をなし、ゴムブレードの単位長さ当たりの圧力が一定となるよう鉛直方向から荷重を印加する。ラビング時の押しつけ荷重は、ロードセル CLS-10NA(東京測器研究所製)によって電圧に変換し、データロガーNR500 に高速アナログ電圧計ユニット NR-HA08(いずれもキーエンス社製)を用いて測定する。ラビング動作は、ゴムブレードと基板がなす空間に 4.1 節で合成した O3MeOT を 0.075 g 加え、ステージをブレードと基板の接線方向(ワイパー方向)に動作させることによって行う。本動作を1回のラビングプロセスとして、繰り返し動作を行うことによって製膜を行った。基板は、カーボンブラックを分散したポリイミドからなる黒色の樹脂フィルムを用いた。黒色の基板を用いた理由は、基板からの光反射によって O3MeOT 層の色調が淡くなること、及び光沢が低下することを抑制できるためである。樹脂フィルムの製法の詳細は第 2 章に記載した。製膜は、ラビングの繰り返し回数を 10 回、20 回、50 回、100 回と変化させて行った。ラビング動作後に、残った基板上に残った O3MeOT 顆粒はエアブローによって除去した。また、ゴムブレードの荷重条件は、線圧を 40 gf/mm 及び 20 gf/mm となるよう行った。

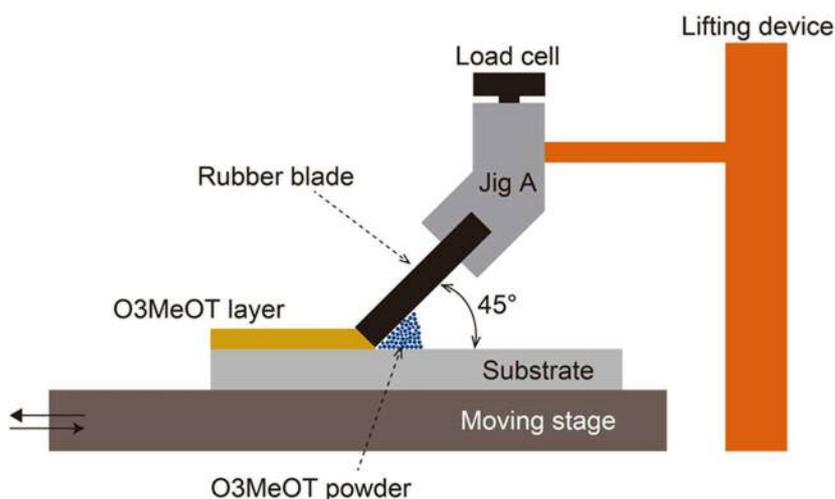


Fig. 4-2.1. Schematic illustration of the home-made equipment used for rubbing process.

製膜後のフィルム表面のデジタルマイクロスコープによる拡大観察像を Fig. 4-2.2 に示す。ラビングの方向は観察像の上下方向である。40 gf/mm で形成された O3MeOT 膜の低倍率観察では、比較的光沢の強い金色調が発現し、その層が基板上に占有する面積は、繰り返し回数が増加するとともに増加する結果となった。膜の形態を高倍率でより詳

細に観察すると、10 回のラビングによっても、顆粒のような粒状感は消失しており、顆粒が潰され、押し広げられたのがみてとれる。そして、繰り返し回数の増加とともに、膜表面が平滑化されることが確認された。レーザ顕微鏡で膜表面の二乗平均粗さ R_q を測定したところ、ラビング回数 10, 20, 50, 100 回のときに得られた layers の R_q の値は、それぞれ 1.6, 1.4, 1.2, そして 0.99 μm であった。なお、基板の R_q の値は 0.097 μm であった

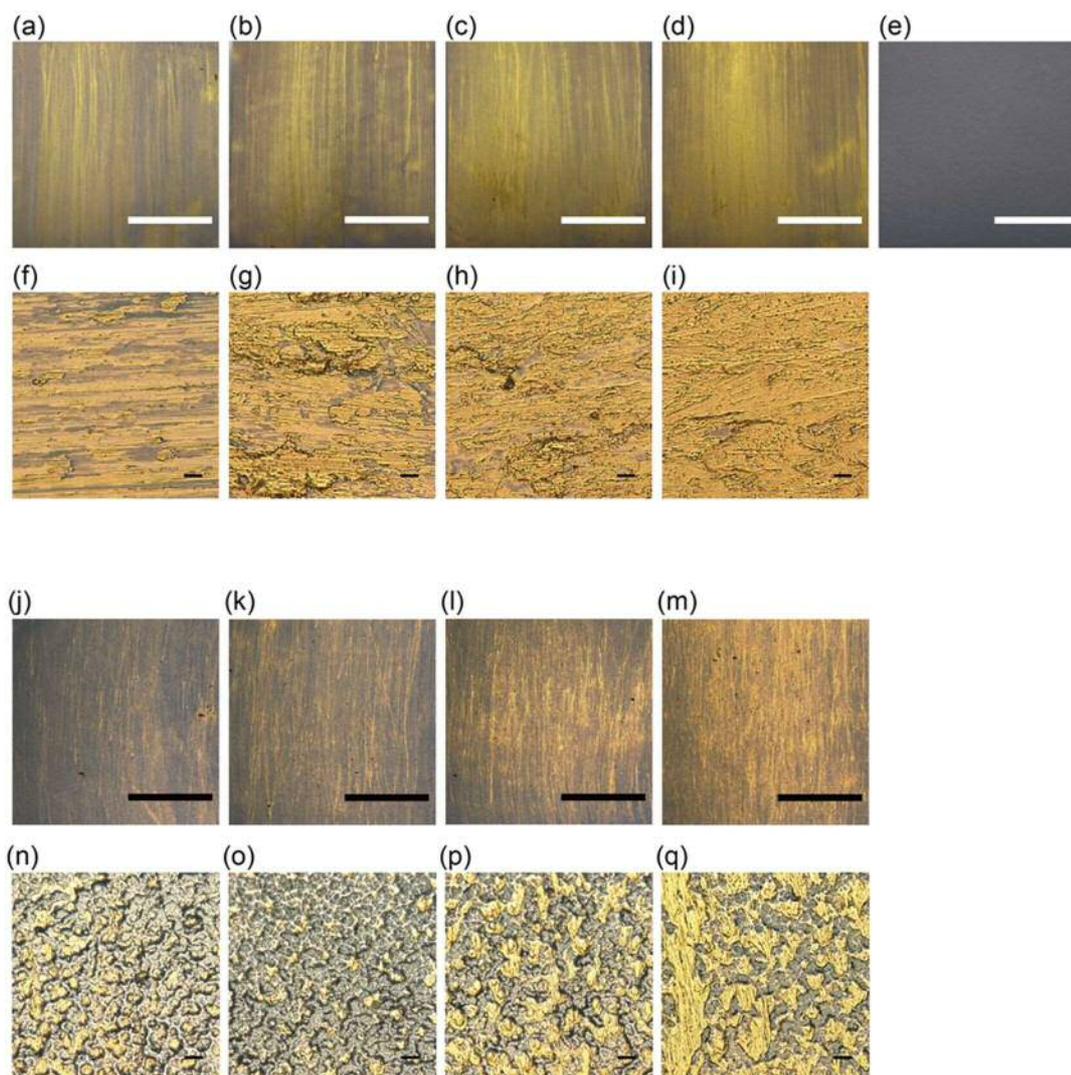


Fig 4-2.2. Low-magnification (a-d, j-m) and high-magnification (f-i, n-q) digital microscope images of O3MeOT layers prepared by rubbing at linear pressures of 40 (a-d) and 20 gf/mm (j-q). Image e is an image of the substrate. The scale bars in the low-magnification images (a-e, j-m) and high-magnification images (f-i, n-q) correspond to 10 mm and 10 μm , respectively.

一方、20 gf/mm の場合においても、金色調の光沢層の面積がラビング回数とともに増加したのは上述と同じである。しかしながら、同一のラビング回数で比較すると、40 gf/mm の場合と比べ、金色調の光沢層が観察像中に占める面積が小さい。それらをさらに拡大した観察像では、繰り返し回数にかかわらず、O3MeOT 層の中に、粒子形態が残っていた。このことから、繰り返し回数の増加とともに粒子の頂点部分がすりつぶされ、50 回および 100 回においては、すりつぶされた部分がつながり、光沢部分の面積が増加することがわかった。

ラビングの線圧として 40 および 20 gf/mm の線圧を採用した理由は、まず 40 gf/mm を最初に試みたところ、上述のように 10 回という少ない回数で金色調への呈色が確認できたため、20 gf/mm と低い側への検証に進んだためである。より低い線圧については、16 gf/mm 以下では、ウレタンゴムブレードの弾性の影響で、ブレードラビング進行方向の線接触面積(数十 μm 幅の領域)を均一に確保できず、3MeOT 顆粒に、均一にラビング圧を印加することができないと推定されたため、線圧の下限は 20 gf/mm を選択した。より高い線圧については、60 gf/mm では摩擦が大きく、ラビング操作が行えなかった。これは、ウレタンゴムブレードの弾性と自由長から、ブレードの実効当接角度が小さく、ブレードラビング進行方向の線接触面積が大きくなりすぎたことから、大きな摩擦力が発生したと推定されたため、線圧の上限は 40 gf/mm を選定した。

塗布膜の分光学的特性

これらの膜形態と金色調光沢の変化する挙動を定量化するため、塗布膜の分光学的特性を評価した結果を Fig. 4-2.3 に示す。(a)は 40 gf/mm の線圧でラビング製膜したサンプルを、(b)は 20 gf/mm でラビング製膜したサンプルの正反射スペクトルのラビング回数依存性を示す。また比較として、金蒸着膜と、黒色樹脂基板を示す。いずれの反射スペクトルの形状も、蒸着金膜のスペクトル形状と類似し、黄色 (570–590 nm)、オレンジ色 (590–620 nm) および赤色 (620–750 nm) の領域の波長の光を良く反射し、緑色 (495–570 nm) 領域の光をやや反射するという金色調特有の反射挙動を示した。

反射強度は繰り返し回数が増加するとともに、及びラビングの線圧が増加するとともに増加した。すなわち、金色調光沢の発現は、力学的な作用が化学的な変化をもたらすような、メカノケミカル反応であることがわかる。

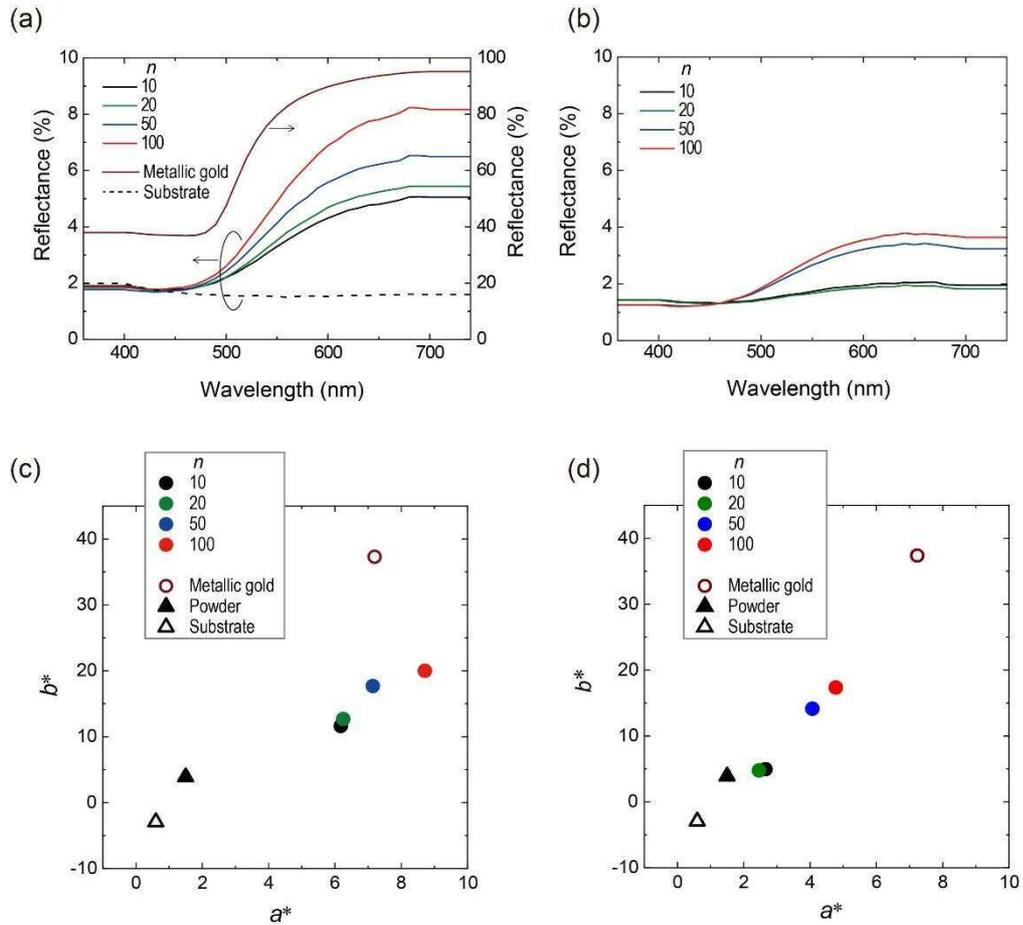


Fig.4-2.3. Dependence of the specular reflection spectra of O3MeOT layers prepared at linear pressures of 40 (a) and 20 gf/mm (b) on n . Spectra of vacuum-evaporated gold film and substrate are also shown for comparison. Panels (c) and (d) show a^*, b^* chromaticity diagrams of O3MeOT layers prepared at 40 and 20 gf/mm linear pressures, respectively. In addition to data for O3MeOT layers formed at $n = 10, 20, 50$ and 100 , values for O3MeOT powder, substrate and vacuum- evaporated gold film are also included.

Table 4-2.1 に、40 gf/mm の線圧でラビング製膜したサンプルフィルムの色相 h を示す。色相 h は、次の式 4-1 に a^* と b^* を代入することによって計算される。

$$h = \arctan (b^*/a^*) \quad (4-1)$$

Table 4-2.1. The values of hue (h) for the films prepared at $n = 10, 20, 50$ and 100

n	10	20	50	100	gold
h (degree)	62	64	68	66	80

色相 h は、繰り返し回数 n が増大するにつれて、増加する傾向にある。このことから、ラビング処理を繰り返すことで金色調の色味が徐々に金属の金に近づき、50回が最も金色に近づくことがわかる。

光沢発現の検証のため、ラビング膜とキャスト塗布膜の拡散反射スペクトル測定を行った結果を Fig.4-2.4 に示す。キャスト塗布膜は、炭酸プロピレンを用いた膜について検証した。炭酸プロピレンを選定した理由は、塗膜の表面粗さ R_q が最も大きく(ニトロメタン = 0.015, γ ブチロラクトン = 0.027, 炭酸プロピレン = 0.041)、拡散反射に対する粗さの寄与が現れる可能性が最も高いこと、かつ日本国内においては消防法上の第4類危険物 第3石油類非水溶性液体であるため危険等級が低いことから⁴¹⁾、将来の工業的応用を鑑みた大量使用の適性が高いためである。またニトロメタンは消防法上の危険物第5類自己反応性物質であり爆発物としての管理が必要であり⁴²⁾、 γ ブチロラクトンは麻酔薬原料として国連麻薬委員会での審議が行われた経緯⁴³⁾があり、使用数量の厳密な管理が必要とされる懸念があるためである。炭酸プロピレンを用いた3-メトキシチオフエンのキャスト塗布膜の拡散反射スペクトルは400 nm から700 nm の範囲内でピークを持たず、全域で2.0%以下の結果となった。さらに、ラビング膜の拡散反射スペクトルを計測したところ、400 nm から700 nm の範囲内でピークを持たないが、全域では6.0%以下とやや大きめの結果となった。これは、Fig. 4-2.2 の観察写真で示したように、塗膜表面に O3MeOT 顆粒が潰され、押し広げられた形態をしていることの寄与であると推定される。

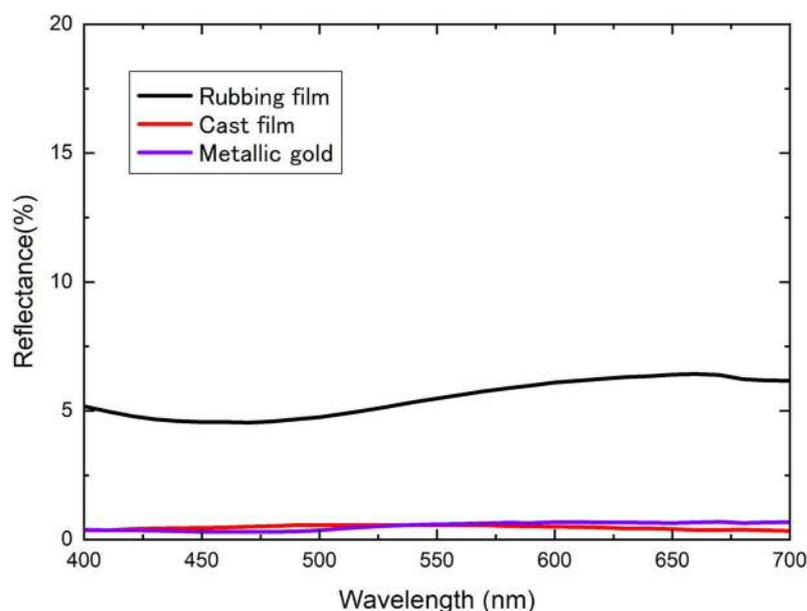


Fig.4-2.4. Diffuse reflection spectrum of cast film (red line), rubbing film (black line) and Metallic gold (purple line).

4-3. 膜構造と光沢発現及び色調変化への影響

本節では、上述のような光沢（正反射率）および色の違いが生じた理由を探るために、ラビング膜の構造について検討する。前章でも述べたように、以前の我々の研究において、O3MeOTの塗布膜中には、チオフェン環を基板に対して垂直に配向させてスタッキングすることによって形成されるエッジオンラメラ結晶 (Fig. 4-3.1a) と、チオフェン環を基板に対して平行に配向させてスタッキングすることによって形成されるフェイスオンラメラ結晶 (Fig. 4-3.1b) が含まれること、そして、膜中ではエッジオンラメラ結晶が支配的であることが示されている^{1,5-10)}。第3章の結果においても、同様にエッジオンラメラ結晶が検出されている。そして、エッジオンラメラおよびフェイスオンラメラを基板に対して垂直な方向から観察すると、それぞれ金色調光沢色および光沢の低い赤紫色が認識されることが判明している¹¹⁾。そして、この2つの結晶構造の色が互いに補色にあるために、O3MeOT顆粒の色は、黒みがかった茶褐色(黒褐色)に見えると考えられている⁷⁾。こうした事実に基づくと、Fig. 4-2.2とFig. 4-2.3に示されたラビング膜の観察形態と分光学的な特性は、以下の光沢発現メカニズムを仮定することで導かれる。即ち、その発現機構は、基板に対して平行に粉体のラビングを行うことで、粉体中のフェイスオンラメラ配向がエッジオンラメラ配向に変わり、エッジオンラメラ結晶のフェイスオンラメラ結晶に対する比率が増加することで、金色調の光沢が発現することである。

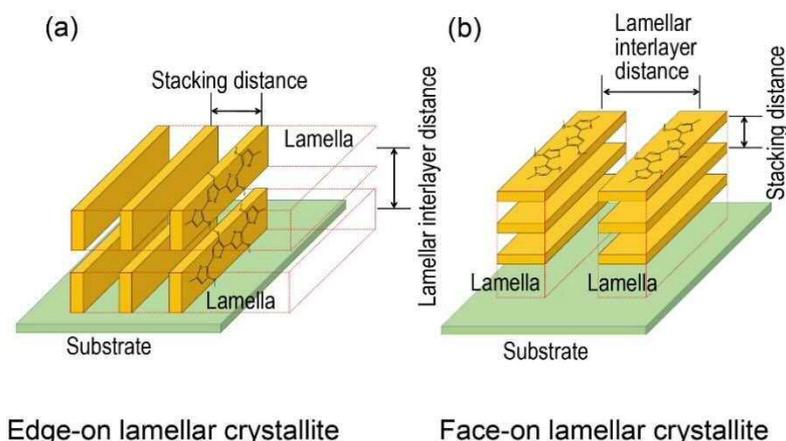


Fig. 4-3.1 Schematic diagrams of the (a) edge-on and (b) face-on lamellar crystallites.

そこで次に、この仮定を確かめるために、O3MeOT 膜の XRD 測定を試みようとした。しかしながら、本節のラビング法で作製した膜は基板上に非常に薄く形成されるため、X 線回折スペクトルは、薄膜 XRD 法を用いたとしても、X 線が基板まで侵入してしまい、O3MeOT の結晶構造に起因するピークを取り出すことは困難であった。そのため、ブレードラビングに代わり、広範囲に垂直荷重を印加して、O3MeOT を擦る方法によって、新たに厚膜のサンプルを形成した。

詳細な手法は以下の通りである。ステージに固定されたガラス基板 (76 mm × 52 mm) の中央部分に 200 mg の O3MeOT の顆粒を乗せ、もう一枚の同じサイズのガラス板で顆粒を挟みこんだ。そして、上のガラス板の上に 5 kg の重りを乗せ、上のガラス板をステージに対して平行に 50 回往復させることによってラビングを行った。その後、残った O3MeOT をエアブローによって取り除いて、O3MeOT 膜を得た。膜の面積を計測し、面積にかかるガラス板とおもりの重さから、ラビング時の面圧は 282 gf/cm² と算出された。本手法によって、比較的厚い O3MeOT 膜が得られた。Figure 4-3.2 に、得られた O3MeOT 膜の写真を示す(a)。平均的な層厚は、レーザ顕微鏡による測定から、2 μm 程度と計測されたが、写真からわかるように層厚は大きくばらついている。また、 R_q の値は 2.1 となり、膜の層厚と同程度であり、粗な表面形態をもつことがわかる。その正反射スペクトル (Fig. 4-3.2b の赤実線 O3MeOT layer 2) は、Fig. 4-2.3a および 3b の反射スペクトルと比較して高い反射強度を示す。これは、以前の報告⁷⁾にあった O3MeOT のキャスト塗布膜(膜厚 1.7 μm、及び $R_q = 0.0025$)の反射強度(Fig. 4-3.2b の黒点線に示す Cast Film)とほぼ同等であった。このことは、エッジオンラメラ結晶層の膜厚方向の層数が多いほど、吸収および透過に対する反射の割合が高くなることを示しており、ラメラ層が光の反射を担うことを示唆している。

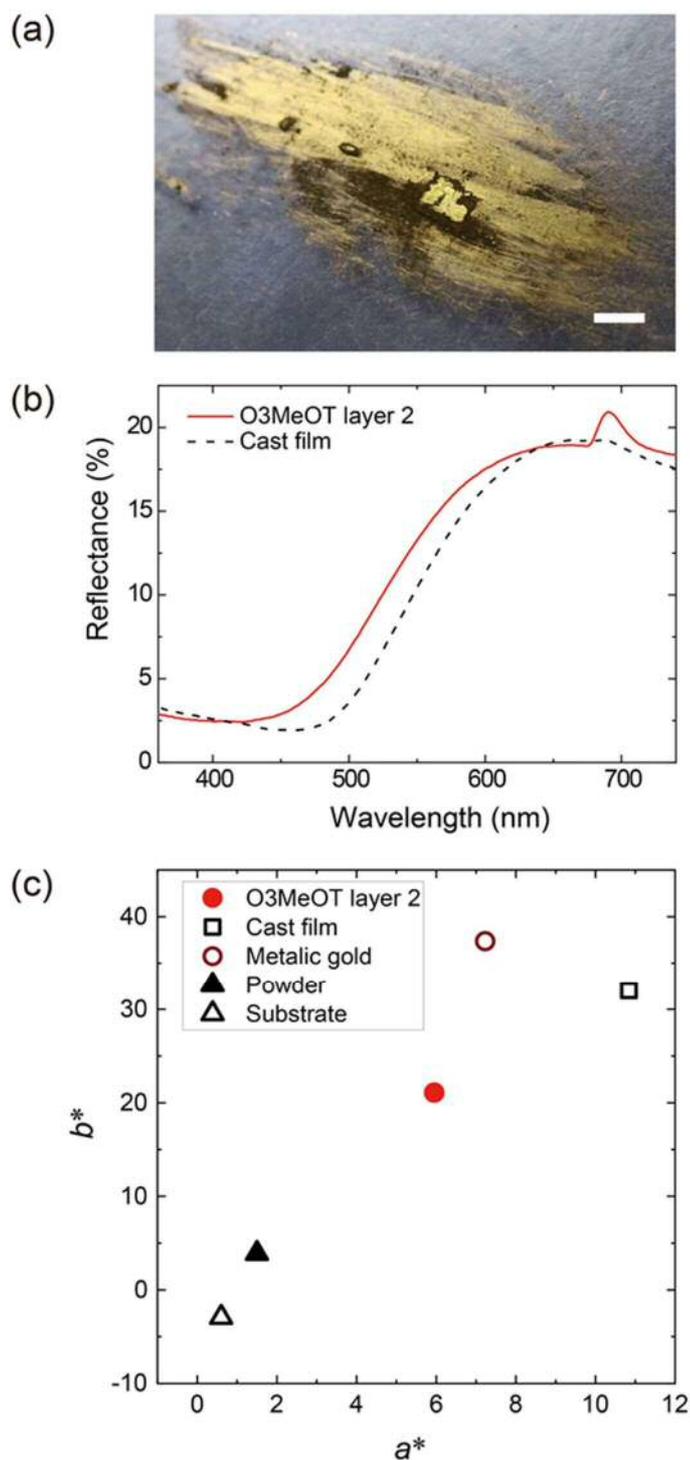


Fig. 4-3.2. Digital microscope image (a), specular reflection spectrum (b, solid red line), and a^* , b^* chromaticity diagram (c, solid red circle) of O3MeOT layer 2. The scale bar in panel (a) corresponds to 10 μ m. For comparison, panel (b) includes the spectrum of a O3MeOT cast film, and panel (c) includes the colorimetric data of the cast film, metallic gold film, O3MeOT powder, and substrate.

また、O3MeOT layer 2 のスペクトルの反射の立ち上がり波長 (λ_T) を見ると、キャスト膜および金属金フィルムの λ_T (487 nm) と比較して、22 nm ブルーシフトした。これは、おそらく、O3MeOT layer 2 の R_q の値が非常に大きいために、紫(380 - 450 nm)、青(450 - 495 nm)および緑(495 - 570 nm)の拡散反射成分が、正反射方向の反射率に加わったためと考えられる。そして、この寄与により、O3MeOT layer 2 の色は白みがかかった金色調の見えを呈した。一方、O3MeOT layer 2 の色度 (Fig. 4-2.3c の赤丸ソリッドの点) は、Fig. 4-2.3c および 3d に示される、ブレードラビングによる O3MeOT 膜の、繰り返し回数 100 回のものに近い値を示した。このことは、O3MeOT layer 2 の色度そのものはブレードラビングによる O3MeOT 膜と同じであり、紫から緑色領域の拡散反射成分が正反射に加わったために、白みがかって見えたことを支持するものである。

Figure 4-3.3a に、O3MeOT layer 2 の XRD パターンを示す。比較として、O3MeOT の顆粒、及びキャスト膜¹⁾のパターンも示す。ポリアルキルチオフェン²⁵⁻²⁹⁾および O3MeOT⁵⁻⁷⁾の固体は、Fig. 4-3.3b に示すように、一般に格子パラメータ a, b および c をもつ斜方晶ユニットセルから成る結晶領域が、アモルファス領域に取り囲まれる半結晶から成ると考えられている。O3MeOT 塗布膜の XRD パターンは、 $2\theta = 7.84, 15.92$ および 25.46° のピークで特徴づけられている。 $2\theta = 7.84$ および 15.92° のピークは、それぞれ結晶学上の(100) および(200)面からの反射であるので、膜が層状のラメラ構造から成ることがわかる。 $2\theta = 7.84^\circ$ の主反射から、ラメラ層間距離は 1.13 nm と推定された。また、(020)面からの反射に相当する $2\theta = 25.46^\circ$ のシグナルは、0.35 nm のスタッキング距離で O3MeOT の主鎖が π - π スタッキングしていることと関連付けられた。この XRD 測定は、out-of-plane モードで行われているので、膜厚方向における格子パラメータに敏感な測定である。従って、 $2\theta = 7.84^\circ$ および 15.92° のシグナルは、Fig. 4-3.1a に示されたエッジオンラメラ結晶、一方、 $2\theta = 25.46^\circ$ のシグナルは、フェイスオンラメラ結晶の存在を示す。キャスト膜の(100)面からの反射強度は、(020)面からの反射強度に比べて著しく大きく、エッジオンラメラ結晶が支配的であることが示されている。O3MeOT layer 2 および O3MeOT 顆粒の XRD パターンは、 $2\theta = 7.87, 16.03$ および 26.03° にピークを示し、キャスト膜のパターンとほぼ同じであった。しかし、(100)と(020)面からの反射強度比に違いが見られた。O3MeOT 顆粒では、(020)面からの反射が(100)面からの反射に比べてやや大きかった。一方、O3MeOT layer 2 では、(100)面からの反射強度が相対的に非常に大きくなった。このことは、ラビング操作によりエッジオンラメラ構造が増加し、その結果、金色調の色と光沢の発現に至ったことを示している。ポリ 3-アルキルチオフェン類 (主にポリ 3-ヘキシルチオフェン、以下 P3HT) 及びこれらの誘導体の膜は、メカ

ニカルラビングにより、out-of-plane 方向の π - π スタッキング、すなわちフェイスオン配向が増加することが知られている³⁰⁻³⁵。そしてその増加は、out-of-plane 方向（すなわち膜厚方向）のホール移動度を顕著に増大させるという知見がある。上記の O3MeOT ブレードラビング膜及び O3MeOT layer 2 の結果もまた、ラビングによる配向変化を示す。しかし、本研究の O3MeOT の挙動が決定的にポリ 3-アルキルチオフェン類と異なるのは、Fig. 4-2.3 から Fig. 4-3.3 の一連の結果が示すように、増加するのはフェイスオン配向ではなく、エッジオン配向であることである。

この差は明らかにチオフェン環の 3 位に結合したアルキル基とメトキシ基の違いにより生じていると考えられる。ラビングによって、アルキル基の場合では、低弾性率を有するアルキル鎖がラビング方向に伸長して配向し、分子の平面性が高まる。その結果、フェイスオン配向が増加すると考えられている。一方、メトキシ基の場合、アルキル基のような低弾性なふるまいがなされないことから、上記のような伸長によるメカニズムでの配向の誘起は生じないものと考えられる。Kim らは³⁶、種々の官能基 (-NH₂, -OH 及び -CH₃) で機能化した、自己組織化単分子膜(以下 SAM と称する)で修飾された絶縁性の基板と P3HT 膜の間の界面についての検討を行った。その結果、SAM の末端基(-NH₂ 及び-OH)の非共有電子対とチエニル骨格の π 電子雲の間には反発力があり、P3HT のエッジオン配向の誘起につながることを推察している。さらに、SAM の末端基が-CH₃ の場合には、その水素原子とチエニル骨格の間には、 π -H 相互作用が働くために、フェイスオン配向の誘起につながるとしている。この報告に基づけば、本検討の O3MeOT layer 2 に対しては、ガラス基板上の-OH の、そして O3MeOT のブレードラビング膜に対しては、ポリイミドフィルム上の-C=O の非共有電子対とチエニル骨格の間の反発力により、エッジオン配向が熱力学的に最も安定な配向となるため、エッジオン配向の誘起が支配的になったと考えることができる³⁷。

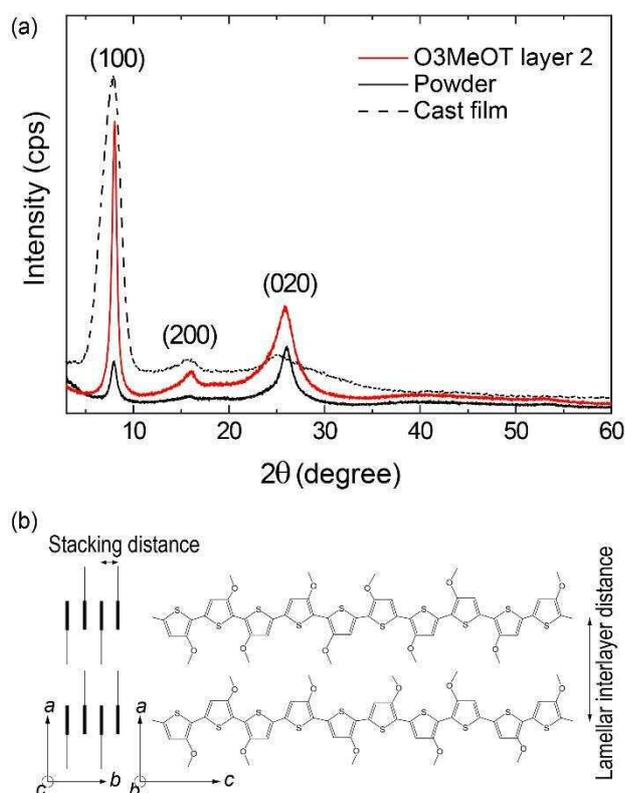


Fig 4-3.3. (a) X-ray diffraction patterns of O3MeOT layer 2 (solid red line), O3MeOT powder (solid black line), and O3MeOT cast film (dashed line). (b) Schematic representation of the molecular arrangement of the O3MeOT oligomer.

ラビング方向による摺擦方向と 3MeOT のエッジオンラメラの配向方向の向きを検証するため、偏光反射顕微鏡による観察を試みた。観察はラビングの摺擦方向が偏光の振動方向と平行する方向、及び直交する方向となるよう、サンプルを回転させ実施した。その結果、いずれの方向であっても、開放ニコル像において、複屈折による干渉光が観察された。一方で、直交ニコル像においては、平行する方向、及び直交する方向のいずれであっても干渉光が消失した。このことから、基板表面のエッジオンラメラは、ラビング方向に平行な向きのラメラに限られず、直交する向きのラメラや斜め向きのラメラが混在していることがわかった。これは、光沢を発現するエッジオンラメラの配向は、ラビングブレードと基板の摩擦による力学的な作用のみならず、基板表面と 3MeOT との相互作用が関与している可能性を示唆するものといえる。

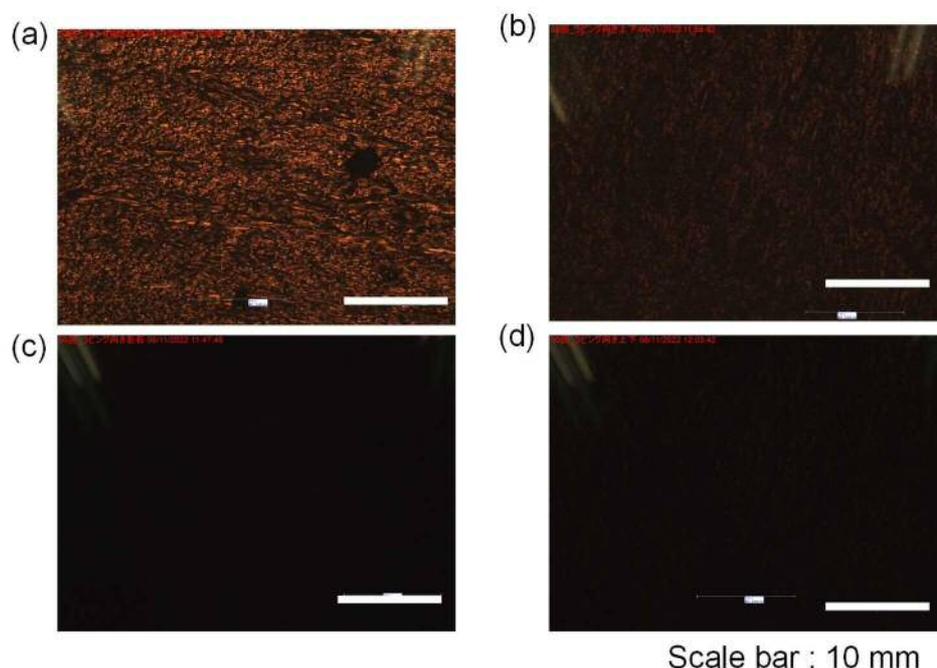


Fig.4-3.4. Polarizing reflection microscope images. (a, b): Opened nicole image, (c, d): Crossed nicole image, (a), (c): Rubbing direction and polarizing direction are orthogonal, (b), (d): Rubbing direction and polarizing direction are parallel

4-4. 加圧による製膜及び膜物性

さらに、膜の赤外分光により分子構造を同定するため、O3MeOT 顆粒を 2 枚の KBr プレートにはさみ、プレスを行い測定用ペレットを形成したところ、ペレットが金色調光沢を発現した^{3,4)}。このことをきっかけとして、加圧プレスによる金色調光沢発現の挙動の検証を行った。

加圧による製膜

加圧プレスによる製膜方法を以下に詳細に述べる。O3MeOT オリゴマー0.1 g をステンレススチール製の錠剤成型機（島津製作所製）に入れ、それを油圧プレス（SSP-10A、島津製作所製）を用いて、25°Cで 10 分間加圧することにより直径 13 mm のタブレットを得た。このとき、印加する圧力は 0.05 t (3.8×10^{-2} tf/cm²)から 10 t (7.5 tf/cm²)まで変化させて製膜した。ここで、例えば 2 t の力 (1.5 tf/cm² の圧力)でプレスしたサンプルを tablet-2t と記すことにする。Figure 4-4.1 に、加圧タブレットの外観写真を、Table 4-

4.1にタブレットの厚さと R_q の値を示す。目視では、印加圧力が高くなるにつれ、タブレットの色はO3MeOT 顆粒の色である黒褐色から、次第に金色調光沢色に変化する様子が観察された。また圧力が高くなるほどタブレット厚と R_q が減少した。レーザー顕微鏡による表面形状画像をFigure 4-4.2に示す。なお、興味深いことに、サンプルのエッジ部分およびタブレットの割れた部分の破断面は、金色調光沢色を呈さず、O3MeOT 顆粒の黒褐色のままであった。

加圧膜の分光学的特性

Figure 4-4.3a に加圧タブレットの正反射スペクトルを示す。タブレットの正反射スペクトルの形状は、キャスト膜および金属金の蒸着膜 (Fig. 4.2-3)のそれとほぼ同じであることから、それらの反射色は金色調であることがわかる。また、正反射率は印加圧力の大きさと正の相関を示した。さらに、タブレットの a^*, b^* 色度図(Fig. 4-4.3b)においては、印加圧力を増加させるにつれて、O3MeOT 顆粒のもつ色度から次第にキャスト膜の色度に近づく傾向が見られた。

Table 4-4.1 Thickness and R_q values of tablet samples

Tablet sample	Thickness (mm)	R_q
Tablet-0.05t	0.95	26.3
Tablet-0.5t	0.75	8.3
Tablet-1t	0.70	8.0
Tablet-2t	0.65	3.4
Tablet-4t	0.60	3.7
Tablet-8t	0.65	2.7
Tablet-10t	0.55	1.3

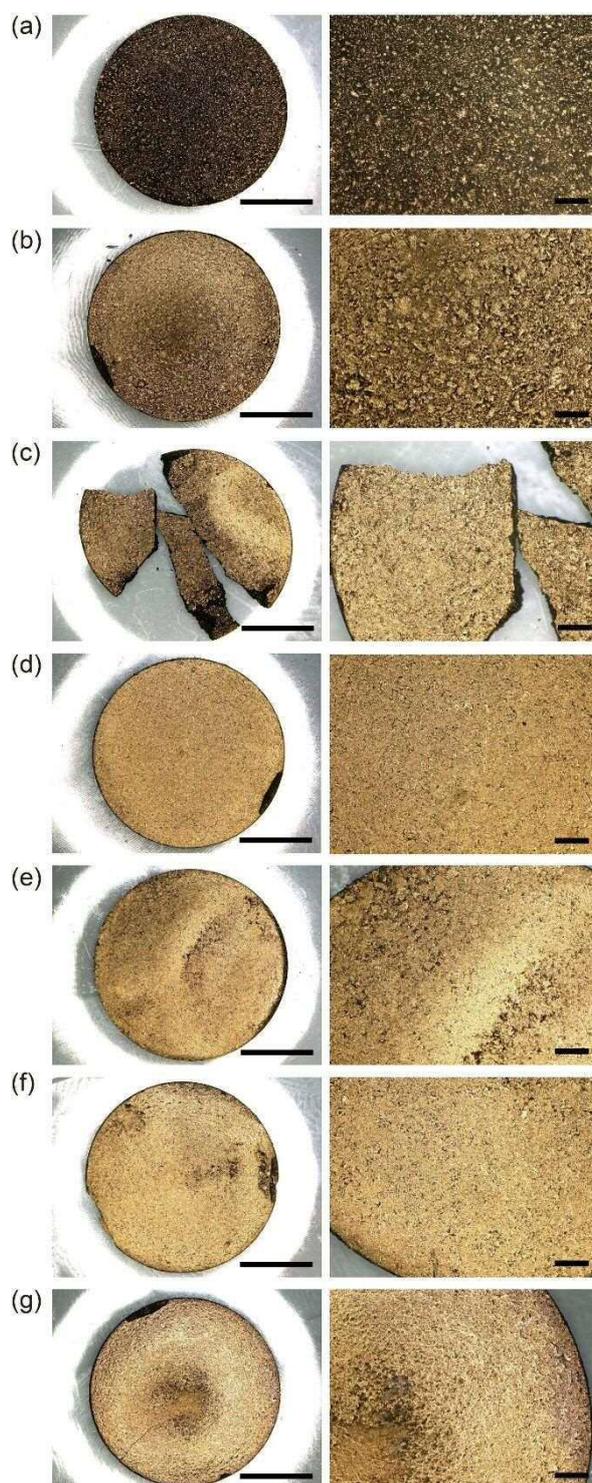


Fig. 4-4.1. Digital microscope images of tablet-0.05t (a), tablet-0.5t (b), tablet-1t (c), tablet-2t (d), tablet-4t (e), tablet-8t (f), and tablet-10t (g). The left and right images in each panel are images taken at low and high magnification, respectively. The scale bars in the former and latter images correspond to 5 and 1 mm, respectively.

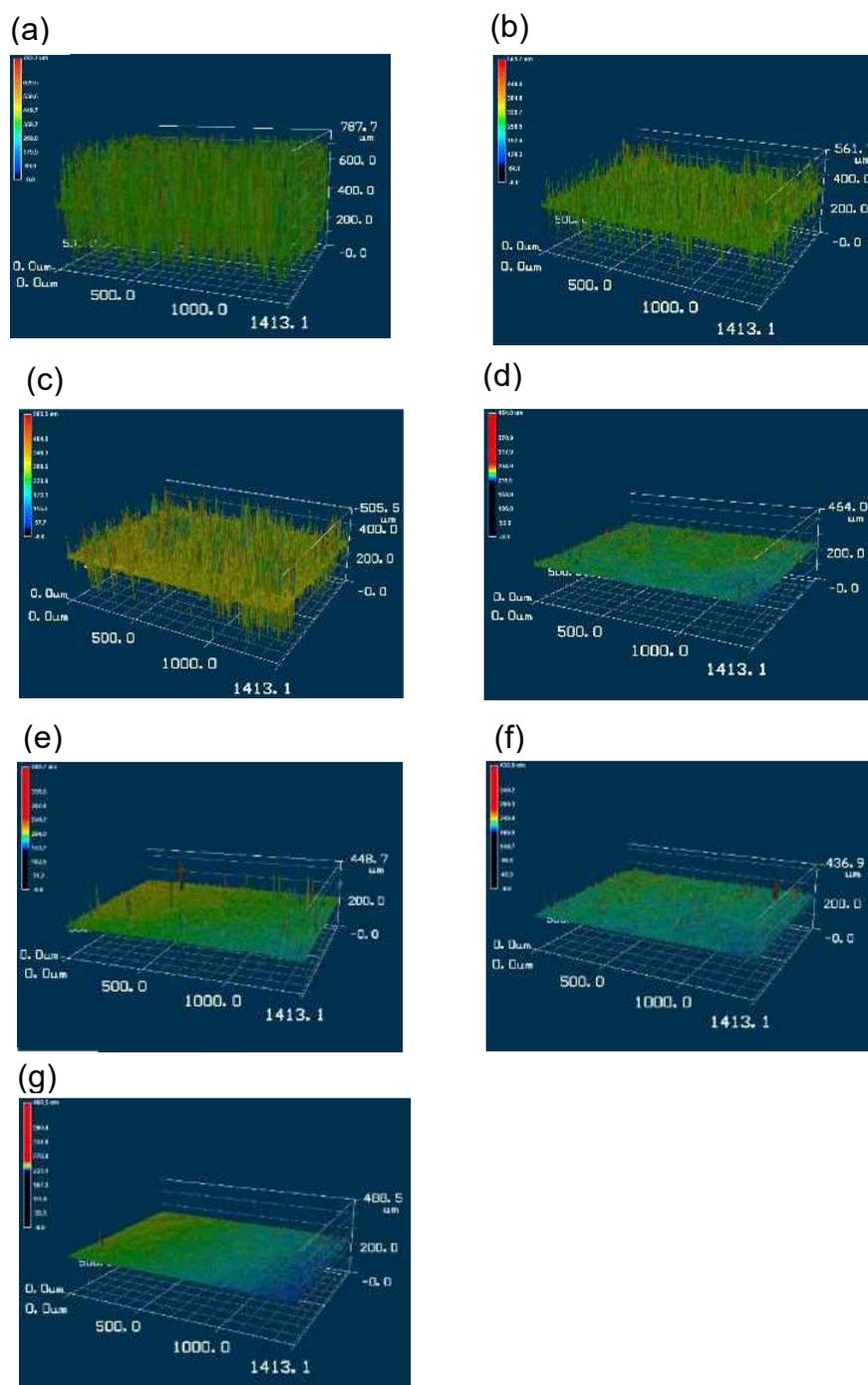


Fig. 4-4.2. Surface topography of tablets-0.05t (a), 0.5t (b), 1t (c), 2t (d), 4t (e), 8t (f), and 10t (g) measured by a laser microscope.

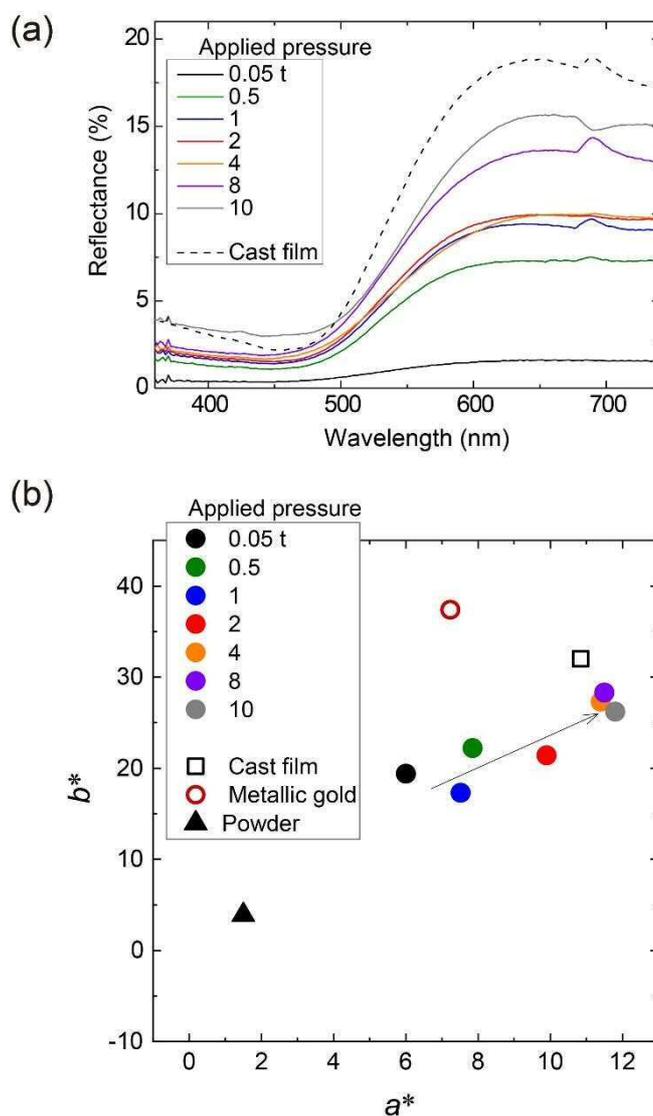


Fig. 4-4.3. (a) Specular reflection spectra of tablet-0.05t, tablet-0.5t, tablet-1t, tablet-2t, tablet-4t, tablet-8t, and tablet-10t. Reflection spectrum of a cast film is also included for comparison. (b) a^* , b^* chromaticity diagrams of the above tablet samples shown with the chromaticities of the cast film, vacuum-evaporated gold film, and O3MeOT powder as comparative data.

4-5. 膜構造と光沢発現及び色調変化への影響

以上のようなプレスによる金色調光沢の発現機構は、前節のラビングによる光沢発現から、以下の仮説を容易に類推することができる。即ち、加圧タブレット中でのエッジオンラメラの量の増加である。この仮説の検証のため、tablet-10t の XRD 測定を行った。その結果を Fig. 4-5.1 に示す。得られた回折パターンは、 $2\theta = 7.81$ 、 15.75 および 25.81° にピークを示し、それぞれ(100)、(200)および(020)面からの反射に対応する。これらのピークの位置は、Fig. 4-3.3 に示された O3MeOT layer 2 および O3MeOT 顆粒のパターンのピーク位置とほぼ同じであった。しかし、(100)ピークの (020)ピークに対する面積比 γ は、サンプルにより違いが見られた。 γ は、O3MeOT 顆粒 ($\gamma = 0.34$) < tablet-10t ($\gamma = 0.56$) < O3MeOT layer 2 ($\gamma = 1.01$) < O3MeOT キャスト塗布膜 ($\gamma = 9.15$) の順で増加した。これらの序列は、それぞれのサンプルの正反射スペクトルの最大反射率の序列とほぼ一致していることから (Fig. 4-3.2b 及び Fig. 4-4.3a)、エッジオンラメラの、フェイスオンラメラに対する量の比が、光沢の程度を決めていることがわかる。しかし、tablet-10t では、既述のようにタブレットのバルクが O3MeOT 顆粒と同じ黒褐色であることから、エッジオンラメラの増加は、タブレットのごく表面近傍に限られる可能性が高い。従って、XRD 解析で検出される結晶構造は、X 線がタブレットのバルクまで侵入し、その寄与をかなり含んでいるために、その面積比 γ の値は O3MeOT 顆粒の γ の値よりも、少しだけ大きな値にとどまったものと解釈される。また、O3MeOT layer 2 と tablet-10t の(100)ピークの半値幅は、それぞれ 0.57° および 1.04° であり、out-of-plane 方向における結晶子のサイズは、前者の方が大きいことがわかった。

以上の事実から、光沢を発現させる手法としては、印加圧力が小さくてすむこと、面積比 γ の値が大きいこと、および大きなサイズのエッジオンラメラ結晶が形成されること、いう3つの観点から、加圧よりもブレードラビングの方が優れていることがわかった。

ここでさらに考察として、タブレットサンプルでは、サンプルのバルクに対しても、表面と同様の圧力がかかっているにもかかわらず、金色調光沢の発現が表面近傍に限定されていることに着目する。錠剤成型器を構成するステンレス製ダイ表面は、不導体皮膜でおおわれており、その被膜表面には水酸基(OH)と結合水が存在すると考えられる³⁸⁻⁴⁰⁾。再び Kim らのポリアルキルチオフェン配向モデル³⁶⁾に基づけば、これらの非共有電子対をもつ種とチエニル骨格の反発力により、成型ダイータブレット接触面の近傍ではエッジオンラメラの量が増加するが、その反発力が作用する領域は界面に限定され、タブレットのバルクにまでは及ばないので、バルクは O3MeOT 顆粒と同じ配向特性を示したものと推測される。

そして最後に、チエニル骨格と基板の非共有電子対との反発相互作用の仮説を実証するための、検証実験を行った。ガラス基板上にテフロンテープ(3M社, 5490)を貼り付けることで、表面を CF_3 で修飾した基板と、トリオクチルシラン処理を行うことで、表面を CH_3 で修飾した基板を準備した。そして、4-3節と同様に、 282 gf/cm^2 の荷重を印加したのち、20回の摺擦を行った。4-4節と比較して摺擦回数が少ないにもかかわらず、3MeOT重合体膜は、テフロンが接した面の中心が、金色調光沢を示しはじめている結果となった。観察写真をFig.4-5.1に示す。次に、ガラス基板上をオクチル基で修飾し、非共有電子対を持たない基板を2枚作成し、同様の実験を行った。結果、20回の摺擦を行っても、3MeOT重合体膜の表面は金色調光沢を示さず、顆粒の色である黒褐色のままの結果となった。このとき、テフロン面同士をこすり合わせた際の動摩擦係数は、テフロンの低表面自由エネルギーの作用により、およそ0.3と非常に小さい。それにも関わらず、3MeOT顆粒に対し、光沢発現の作用を及ぼしている。これらの検証は、基板上に存在する非共有電子対とチエニル環の π 電子雲の静電的反発作用が、3MeOT重合体のエッジオンラメラを誘起する駆動力であることの強い裏付けであるといえる。

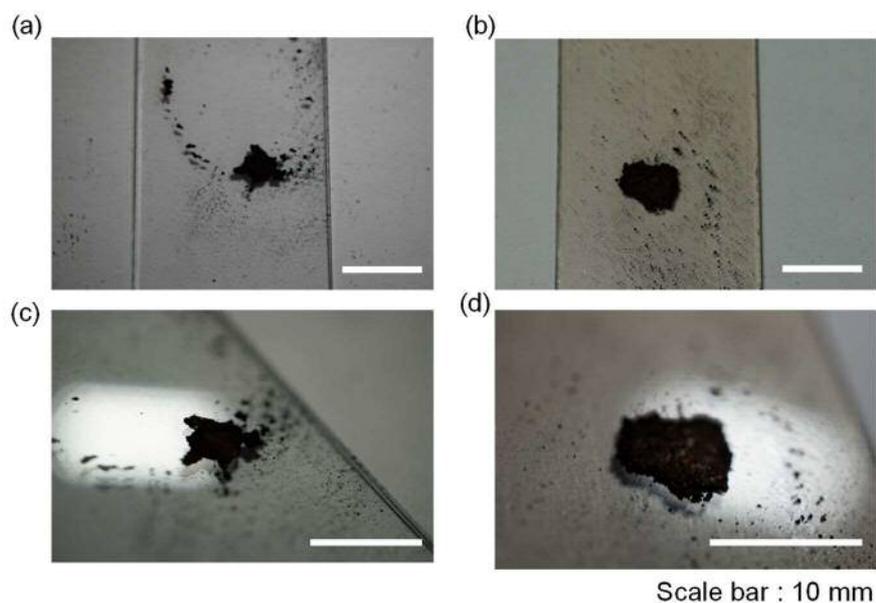


Fig.4-5.1. Digital photographic images of O3MeOT layers. (a, c): Glass plate modified with CH_3 , (b, d): Glass plate modified with CF_3

第4章のまとめ

本章では、3MeOT 重合体を、溶媒を用いることなく、乾式による製膜を実現するための検討として、ラビング挙動の基盤的な検討を行った。

黒褐色の 3-メトキシチオフェン重合体の顆粒を、ガラスや樹脂の基板の上にブレードラビングあるいは加圧することにより、金色調の光沢をもつ塗布膜層およびタブレットが形成されることを見出した。ブレードラビングのプロセスにおいては、チオフェン重合体顆粒に対して垂直方向に印加する圧力が大きいほど、また、ブレードラビングの掃引回数が多いほど、形成された塗布層の正反射率が高くなり、また色度は金属の金の色度に近づいた。ラビング塗布層の XRD 解析の結果から、ラビングはフェイスオンラメラ結晶に対する、エッジオンラメラ結晶の量の比を増加させる効果があり、このことが金色調光沢を発現させていることがわかった。広く研究されているポリ 3-アルキルチオフェン類のラビングでは、アルキル基に起因する配向の作用により、フェイスオンラメラ結晶が優位になるが、アルキル鎖をもたない上記の 3-メトキシチオフェン重合体においては、基板上の非共有電子対をもつ官能基とチエニル環の間の電子的反発力がメインの相互作用となり、フェイスオンラメラ結晶に対する、エッジオンラメラ結晶の量の比の値が増加すると推察された。

加圧のプロセスにおいては、プレス圧が大きいほど得られたタブレットの正反射率が高くなり、また色度は金属の金の色度に近づいた。XRD 解析により、この場合もまた、加圧はフェイスオンラメラ結晶に対する、エッジオンラメラ結晶の量の比の値を増加させる効果をもつことがわかった。しかし、金色調光沢の発現は加圧タブレットの表面近傍に限られており、バルクは O3MeOT 顆粒の色度である黒褐色のままであった。この場合もまた、加圧のプロセスで用いたステンレス製ダイの表面の非共有電子対とチエニル環の反発力が、ダイ-タブレットの界面に限られ、バルクにまで及ばないために、バルクではエッジオンラメラの増加が引き起こされなかったためと解釈することができる。ブレードラビングは、加圧と比較して低い圧力であるにもかかわらず、多くのエッジオンラメラ結晶を生成することができ、また、製膜する表面に沿うようにブレードを掃引する機構があればよく、プレス金型のような大型の設備装置を必要としないことから、金色調の加飾の分野において、有用なコート技術になることが期待できる。加えて、ポリ 3 アルキルチオフェン類と同様に、有機エレクトロニクス分野への貢献も期待できる。今後は、ラビングに用いる基板表面の化学組成が、ラビング塗布膜中の分子配向特性に及ぼす影響について検討を行う予定である。

第4章の参考文献

- 1) Tagawa, R.; Masu, H.; Itoh, T.; Hoshino, K. Solution-cast self-assembled films of perchlorate-doped oligo(3-methoxythiophene) showing a gold-like luster. *RSC Adv* 2014, 4, 24053– 24058.
- 2) Tachiki, M.; Tagawa, R.; Hoshino, K. Oligo(3-methoxythiophene)s as water-soluble dyes for highly lustrous gold- and bronze-like metal-effect coatings and printings. *ACS Omega*, 2020, 5, 24379–24388.
- 3) Mitogawa, T.; Hoshino, K. Development of Gold-Like Luster by Pressing and / or Rubbing. Imaging Conference JAPAN 2016 Fall Meeting, Proceedings November 17-18, 2016, Kyoto, Japan.
- 4) 水戸川 輝大, 平成 28 年度千葉大学大学院修士論文 第 5 章
- 5) Takashina, Y.; Mitogawa, T.; Saito, K.; Hoshino, K. *Langmuir* **2018**, 34, 3049.
- 6) Takashina, Y.; Hoshino, K. *Polym. J.* **2019**, 51, 591.
- 7) Tachiki, M.; Tagawa, R.; Hoshino, K. *ACS Omega* **2020**, 5, 24379.
- 8) Tachiki, M.; Tsukada, S.; Hoshino, K. *Dyes Pigment.* **2021**, 190, 109302.
- 9) Kubo, M.; Doi, H.; Saito, R.; Horikoshi, K.; Tsukada, S.; Hoshino, K. *Poly. J.* **2021**, 53, 1019.
- 10) Kubo, M.; Tachiki, M.; Mitogawa, T.; Saito, K.; Saito, R.; Tsukada, S.; Horiuchi, T.; Hoshino, K. *Coatings* **2021**, 11, 861.
- 11) Tokuda, T.; Hoshino, K. *Poly. J.* **2016**, 48, 1141.
- 12) Brinkmann, M.; Hartmann, L.; Biniek, L.; Tremel, K.; Kayunkid, N. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, 35, 9.
- 13) Memon, W. A. ; Zhang, Y. ; Zhang, J. ; Yan, Y. ; Wang, Y. ; Wei, Z. *Macromol. Rapid Commun.* in press. <https://doi.org/10.1002/marc.202100931>
- 14) Zhu, R. ; Kumar, A. ; Yang, Y. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 4193.
- 15) Hartmann, L. ; Tremel, K. ; Uttiya, S.; Crossland, E. ; Ludwigs, S. ; Kayunkid, N. ; Vergnat, C. ; Brinkmann, M. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, 21, 4047.
- 16) Vohra, V. ; Arrighetti, G. ; Barba, L. ; Higashimine, K. ; Porzio, W. ; Murata, H. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 1820.
- 17) Kajiyama, D. ; Ozawa, S. ; Koganezawa, T. ; Saitow, K. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 7987.
- 18) Kajiyama, D.,; Koganezawa, T.; Saitow, K. *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 23351.
- 19) Wittmann, J.-C. ; Smith, P. *Nature*, **1991**, 352, 414.

- 20) Misaki, M. ; Ueda, Y. ; Nagamatsu, S. ; Chikamatsu, M. ; Yoshida, Y. ; Azumi, R. ; Tanigaki, N. ; Yase, K. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 243503.
- 21) Tanigaki, N. ; Nagamatsu, S. ; Takashima, W. ; Yoshida, Y. *Thin Solid Films* **2009**, *518*, 853.
- 22) Siringhaus, H.; Brown, P. J. ; Friend, R. H. ; Nielsen, M. M. ; Bechgaard, K. ; Langeveld-Voss, B. M. W. ; Spiering, A. J. H. ; Janssen, R. A. J. ; Meijer, P. ; Herwig, D. M. de Leeuw. *Nature*, **1999**, *401*, 685.
- 23) Biniek, L. ; Leclerc, N. ; Heiser, T. ; Bechara, R. ; Brinkmann, M. *Macromolecules* **2013**, *46*, 4014.
- 24) Untilova, V. ; Hynynen, J. ; Hofmann, A. I. ; Scheunemann, D. ; Zhang, Y. ; Barlow, S. ; Kemerink, M. ; Marder, S. R. ; Biniek, L. ; Müller, C. ; Brinkmann, M. *Macromolecules* **2020**, *53*, 6314.
- 25) Winokur, M. J. ; Wamsley, P. ; Moulton, J. ; Smith, P. ; Heeger, A. J. *Macromolecules* **1991**, *24*, 3812.
- 26) Prosa, T. J. ; Winokur, M. J. ; Moulton, J. ; Smith, P. ; Heeger, A. J. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4364.
- 27) McCullough, R. D. ; Tristram-Nagle, S. ; Williams, S. P. ; Lowe, R. D. ; Jayaraman, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4910.
- 28) Aasmundtveit, K. E. ; Samuelsen, E. J. ; Guldstein, M. ; Steinsland, C. ; Flornes, O. ; Fagermo, C. ; Seeberg, T. M.; Pettersson, L. A. A. ; Inganäs, O. ; Feidenhans'l, R. ; Ferrer, S. *Macromolecules* **2000**, *33*, 3120.
- 29) Qu, Y.; Li, L. ; Lu, G. ; Zhou, X. ; Su, Q. ; Xu, W. ; Li, S. ; Zhang, J. ; Yang, X. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 3301.
- 30) Brinkmann, M.; Hartmann, L.; Biniek, L.; Tremel, K.; Kayunkid, N. Orienting semi-conducting π -conjugated polymers. *Macromol Rapid Commun* 2014;35:9–26.
- 31) Zhu, R; Kumar, A; Yang, Y. Polarizing organic photovoltaics. *Adv Mater* 2011;23:4193-98.
- 32) Hartmann, L.; Tremel, K.; Uttiya, S.; Crossland, E.; Ludwigs, S.; Kayunkid, N.; Vergnat, C.; Brinkmann, M. 2D versus 3D crystalline order in thin films of regioregular poly(3-hexylthiophene) oriented by mechanical rubbing and epitaxy. *Adv Funct Mater* 2011;21:4047-57.
- 33) Vohra, V. ; Arrighetti, G.; Barba, L.; Higashimine, K.; Porzio, W.; Murata, H. Enhanced vertical concentration gradient in rubbed P3HT:PCBM graded bilayer solar cells. *J Phys Chem Lett* 2021;3:1820-3.

- 34) Kajiya, D.; Ozawa, S.; Koganezawa, T.; Saitow, K. Enhancement of out-of-plane Mobility in P3HT Film by Rubbing: Aggregation and Planarity Enhanced with Low Regioregularity. *J. Phys Chem C* 2015;119:7987-95.
- 35) Kajiya, D.; Koganezawa, T.; Saitow, K. Enhancement of out-of-plane Mobilities of three poly(3-alkylthiophene)s and associated mechanism *J. Phys Chem C* 2016;120:23351-57.
- 36) Kim, DH.; Yeong Park YD.; Jang, Y.; Yang, H.; Kim, YH.; Han, JI.; Moon, DG.; Park, S.; Chang, T.; Chang, C.; Joo, M.; Ryu, CY.; Cho, K. *Adv Func Mater* 2005;15:77-82.
- 37) Nakamura, Y.; Suzuki, Y.; Watanabe, Y. Effect of oxygen plasma etching on adhesion between polyimide films and metal. *Thin Solid Films* 1996;290-291:367-369.
- 38) Okamoto, G. *Corros. Sci.* **1973**, 13, 471.
- 39) Ruijing, J.; Yuwu, W.; Xu, W. ; Changfeng, C. ; Jingmao, Z. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, 412, 214.
- 40) Okamoto, G.; Shibata, T. *Nature* **1965**, 208, 1350.
- 41) 安全データシート（SDS）炭酸プロピレン, 昭和化学株式会社
- 42) 安全データシート（SDS）ニトロメタン, 昭和化学株式会社
- 43) 一般社団法人日本化学工業会ウェブサイト <https://www.nikkakyo.org/news38-page/>
2022年6月19日

総 括

本研究は、3-メトキシチオフエン重合体の金色調発現をより簡易かつ安定なものとするため、重合体と溶媒の相互作用を解明し、良溶媒を選定し、その溶媒種が金色調光沢の発現に及ぼす影響について検討すること、また 3-メトキシチオフエン重合体の金色調光沢を抜本的に簡易なものとするため、溶媒を用いることなく、乾式により金色調光沢を発現せしめ、その発現機構を明らかにすること、を目的とした。

第1章では、序論として、まず金色調光沢の文化的な背景を述べ、次に金色調光沢の発現の原理を分光学的要因、電磁気学的要因、心理物理学的要因の3つの観点から述べた。次に、現在知られている金属含有及び非金属の金色調及びその他金属調の光沢塗料の特徴及び課題について言及した。そして、課題を解決する本研究で扱う金属を含まない金色調光沢塗料である3-メトキシチオフエン重合体の研究経緯を述べた。

第2章では、本研究で取り扱う試薬、装置、測定方法及び原理について述べた。

第3章では、3-メトキシチオフエン重合体の溶解挙動とその金色調光沢発現に及ぼす影響、と題して、過塩素酸イオンをドーピングした3-メトキシチオフエン重合体について、溶媒の種々のパラメータ、中でもハンセンの溶解度パラメータに基づき溶解性について考察を行うとともに、選定された最適溶媒を用いて塗布液を作成し、ドロップキャストにより作製した塗布膜の物性について検討を行った。

まず、3-メトキシチオフエン重合体の溶解性に関しては、溶媒の双極子モーメント及びハンセンの溶解度パラメータのうち Δps と強い相関を示し、 Ra および DN とは弱い相関しか示さないことがわかった。この結果から、O3MeOTの溶解の駆動力は双極子-双極子相互作用であり、双極子モーメントが3 Dを超える、あるいは Δps の値が $12 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ を超える溶媒が良溶媒となることが判明した。

次に、良溶媒として炭酸プロピレンおよび γ -ブチロラクトンを選定し、既報にあるニトロメタンとともに、それぞれ塗布液を調製し、製膜を行った。ニトロメタンを用いた塗布液から作製した塗布膜では、紫 (380 - 450 nm)及び青 (450 - 495 nm)領域の反射が大きく、黄 (570 - 590 nm), オレンジ (590 - 620 nm), 赤 (620 - 750 nm)領域の反射が小さい。そして緑色領域 (495 - 570 nm)に中程度の反射を持つことから、金色調を示す結果となった。そして、炭酸プロピレン及び γ -ブチロラクトンを用いた塗布液から作製した塗布膜では、反射波長の領域はニトロメタンを用いた塗布膜とほぼ変わらない一方で、反射率の最大値は、ニトロメタンを用いた塗布膜と比較して、それぞれ約 2/3 および 1/3 に減少する結果田

となった。特に、 γ -ブチロラクトンを用いた塗布液から作製した塗布膜では、緑色および黄色波長領域の反射率低下が著しく、赤色味の増加と明度の低下が顕在化した。

このメカニズムとして、塗布膜のX線回折測定から、 $2\theta = 8^\circ$ 近傍のエッジオンラメラに帰属されるピーク強度と、 $2\theta = 25^\circ$ 近傍のフェイスオンラメラのピーク強度がほぼ同じ強度であることに注目して考察した。 γ -ブチロラクトンを用いた塗布液から形成された塗布膜においては、エッジオンラメラ結晶が十分に形成されず、ほぼ同量のエッジオンラメラ結晶とフェイスオンラメラ結晶が共存しているために、膜は光沢の低い茶色がかった赤色味を呈したものと考えられる。ニトロメタン及び炭酸プロピレンを用いた塗布液から作製された塗布膜が、それぞれ黄色味の強い金色調およびやや赤味がかった金色調を呈したのは、膜中のフェイスオンラメラ結晶の量に対してエッジオンラメラの結晶量が十分に多いためと考えられる。これは、塗布液中で、O3MeOTの π -ダイマー形成が十分に進行せず、その結果、ニトロメタンの場合と比較してエッジオンラメラの結晶化度が低くなったためと解釈した。

第4章では、3-メトキシチオフェン重合体のラビングによる金色調光沢発現、と題して、溶媒を用いずに金色調光沢を発現する抜本的な試みとして、過塩素酸イオンをドーピングした3-メトキシチオフェン重合体について、ブレードラビング及び加圧による金色調発現について、基板上へのラビング膜及び加圧タブレットを形成し、その配向挙動の解析から、乾式による金色調光沢の発現機構について検討した。

まず、ラビング膜、加圧タブレットとも金色調光沢を発現することが確認できた。

次に、ラビング膜の挙動について、3-メトキシチオフェン重合体の顆粒に対し、ゴムブレードを用いて加圧しながら一定方向に擦る、その掃引回数が増大するにつれて、金色調光沢が増すことが確認できた。そして、回数の増加とともに、表面から粒状感がなくなり、表面が平滑化されることが確認できた。反射スペクトルの形状も、金蒸着膜のスペクトル形状と類似し、黄色(570 - 590 nm)、オレンジ色(590 - 620 nm)および赤色(620 - 750 nm)の領域の波長の光を良く反射し、緑色(495 - 570 nm)領域の光をやや反射するという金色特有の反射挙動を示した。反射強度は回数および線圧とともに増加した。この結果は基板に対して平行に粉体のラビングを行うと、粉体中のフェイスオンラメラ配向がエッジオンラメラ配向に変わり、エッジオンラメラ結晶のフェイスオンラメラ結晶に対する比率が増加するため、金色調の光沢が発現することを仮定した。そして、X線回折から、 $2\theta = 7.9^\circ$ 、 16.0° および 26.0° のピーク強度比が変化しており、このことを裏付けることができた。これは、3-メトキシチオフェンがその骨格とメトキシ基の立体構造に起因して剛直であることと、基板上の水酸基(ガラス基板の場合)やカルボニル基(ポリイミド樹脂基板の場合)の非共有電子対とチエニル骨格の間の電子的な反発力により、エッジオン配向が熱力学的に最

も安定な配向となることに起因するものと解釈される。

そして、加圧タブレットにおいては、加圧された表面が金色調光沢を示し、表面は加圧の圧力が増大するほど、正反射率が増大し、表面が平滑化することがわかった。しかしながら、タブレットの断面観察から、バルク中は黒褐色のままであり、エッジオンラメラの増大は、タブレットの表面に限定されている可能性が高いことがわかった。これは、加圧成型機のダイ表面上の水酸基と表面結合水によって、ダイ表面の非共有電子対と成型機に充填された3-メトキシチオフエンのチエニル骨格の間の反発力による作用として説明でき、その作用は表面に限定され、バルク中には及ばないためと考えた。検証実験として3-メトキシチオフエンを、基板表面を非共有電子対を含まないCH₃基で修飾した基板の間で摺擦した際には光沢が発現せず、非共有電子対を含むCF₃基で修飾した基板の間で摺擦した際には光沢が発現したことから、このことを裏付けることができた。

本研究によって、3-メトキシチオフエン重合体と溶媒の相互作用における双極子の作用が解明され、溶液中の重合体の存在状態が塗布膜の金色調光沢の発現に及ぼす影響が明確となった。さらに、3-メトキシチオフエン重合体を、溶媒を用いることなく乾式により金色調光沢を発現せしめた。その発現機構であるラビングと加圧の特異な挙動は、3-メトキシチオフエン骨格と基板表面の官能基間での電子的な反発相互作用で説明できることがわかった。

そして本章の後半では、今後の工業的な応用及び社会実装の一例として、自動車業界を例にとって述べる。実験室のスケールであるミリグラムオーダーから、工業生産に欠かせない大スケールのトンオーダーへのスケールアップ下で安定的な金色調光沢膜を獲得する観点からは、湿式においては本研究で示した溶媒の相互作用をもとに、より低沸点な溶媒を探索することが肝要である。また抜本的に溶媒を用いない加圧及びラビングによって均一な光沢を実現できれば、その工程数の少なさから、製造コストの低減につながり、さらなる社会実装が進むものと期待される。

最後に、将来の社会動向や、経済活動や文化への影響についても言及する。近年の世界的な環境安全意識の高まりから、金属酸化物のナノ粒子は人体暴露による健康影響が議論されている。金ナノコロイドや二酸化チタンのナノ粒子は、欧州委員会の消費者安全に関する科学委員会(SCCS)において、2021年に予備的意見が提出され、パブリックコメント募集がなされており¹⁾、早ければ2030年代には使用制限、あるいは禁止物質となるとの予測もある。アルミナフィラー、フレークも金属酸化物であることから規制範囲に含まれる可能性があり、早急に安全かつ簡易に金色調光沢を再現できる材料の研究、技術開発、工業的実用化が急務である。

カール・マルクスは著書「資本論」において、製品の付加価値の源泉は、技術革新、イノ

ベーションによる生産性の向上であると説き、そしてその付加価値は資本それ自身の増殖と、資本家による労働者の搾取と不可分であると看破した。一方で国際マルクス＝エンゲルス財団による全集(MEGA)編纂の取り組みにおいて発見された晩年のメモワールでは、生産性の向上の到達点が不可逆な地球環境の破壊をもたらすとの、現代につながる地球環境保護のムーブメントに言及していたことがわかっている。地球環境、とりわけ気候変動の観点では、国連気候変動枠組条約締約国会議(COP)の枠組みにおいて、1997年の京都議定書、2015年のパリ協定を経て、二酸化炭素排出量について、世界各国が長期目標を誓約し、その進捗を評価する取り組みが始まっている。日本は、2030年の目標値を2013年比で46%低減し、2050年には実質ゼロとすることを国際社会に約束している。日本国内の製造業のCO₂排出量は全体の35%を占め、うち、化学工業の排出量は2018年で1億6600万tを占めているとの統計がある²⁾。この内訳としては、一般に化学工学のエネルギー消費の大半は熱処理の工程であることから、具体的には原材料や中間製品の処理において行われる乾燥、硬化工程が大部分を占めると考えられる。この点からも、湿式及び乾式のいずれにおいても金色調光沢を発現する本材料は極めて有望であるといえる。

総括の参考文献

- 1) JFE テクノリサーチ, 「米国及び EU におけるナノ材料の規制動向」, 2021 年 7 月分
https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/other/nanom/nano2021_July.pdf
- 2) 新規 30 部門別温室効果ガス排出量の比較 (1)
https://www.murc.jp/report/rc/column/search_now/sn200824/

今後の展望

はじめに

本研究の今後の展望として、工業的応用の可能性と期待について述べる。日本の製造業の基幹産業は、日本型ものづくりの強みであるすり合わせ技術を生かした高品質と低コスト化が如何なく発揮される自動車産業である。80年代のジャパンバッシングから現在まで40年を超えても、加工貿易により外貨を獲得するその産業構造は変わらない。自動車関連産業は日本国内でおよそ580万人が雇用され、製品出荷額は2018年で62兆3,040億円と、全製造業の18.8%を占める¹⁾。3メトキシチオフェンオリゴマーによる金色調光沢膜が、この日本の基幹産業へのいかに適用され得るか、また、提供し得る付加価値は何であるか、について言及する。

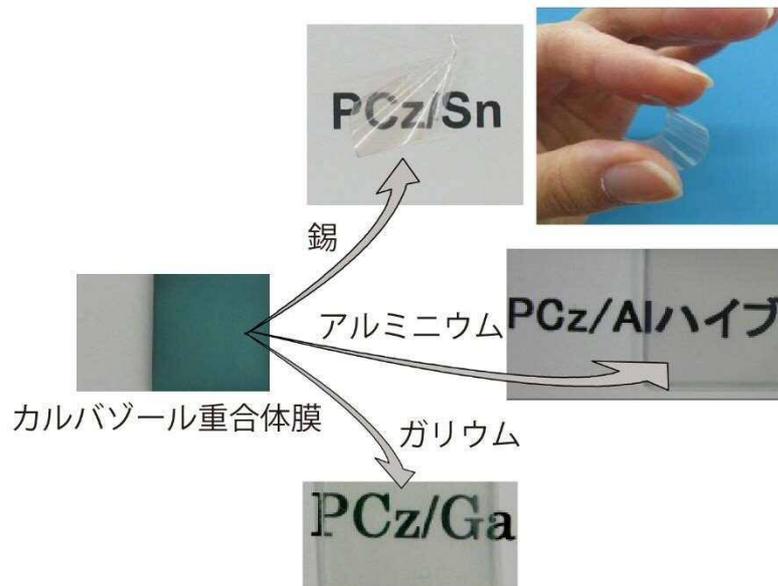
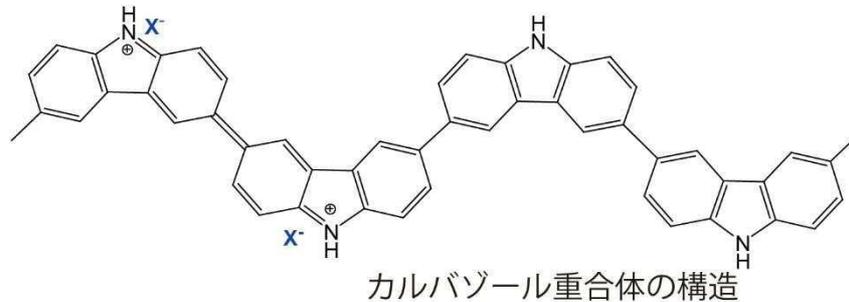
本節は、『“金属レスで金色光沢を呈する機能性材料 有機金色光沢材料”、コンバーティン グテクノロジー総合展 2020、新機能性材料展、東京ビッグサイト、2020年1月29-31日』での展示会を経て、『山田渉、杉浦聡哉、星野勝義:有機金色調光沢材料における「機能」と「意匠」を両立する素材としての可能性について、月刊 MATERIAL STAGE, Vol. 20, No. 12, 20-24 (2021)』として公開された解説に基づく。各項に示すように問いを立て、それに対して解説を行う構成であり、本節もその形式を踏襲している。なお本研究の前章での言及と重複する部分は、当該の章番号を示す形で省略している。

項 1. 有機金色調光沢材料を開発した背景と経緯について

導電性ポリマーは2000年度ノーベル化学賞の対象となった材料である。研究の経緯として、まず、2006年頃から導電性ポリマーを用いた新しい発想の透明導電材料の研究を進めていた。その研究では、導電性ポリマーの中でも比較的マイナーであった「カルバゾール重合体」という導電性ポリマーに、Fig 5-2.1 に示すように仕事関数の小さな金属、例えばアルミニウム、錫、ガリウムなどを接触させると、カルバゾール重合体の持つ深緑色も金属の銀色も消え、透明導電材料ができることを見出していた。透明度はセラミクス系透明導電材料と同等であったが、電気伝導度については半導体レベルの域を出ず、透明導電電極としての実用化レベルと比較して、百万分の一から一万分の一であった。発想の新しさから、学会発表、メディアの解説の機会を得たが、電気伝導度が上がらない、という課題があった²⁾。

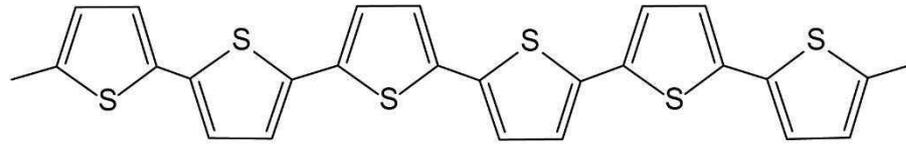
電気伝導性を高めるためには、分子構造そのものを変える必要があると判断し、カルバゾール重合体から高い電気伝導性を示すことで知られているチオフェン重合体を用いるという発想に至った。そしてこの重合体に金属に接触させて導電性材料を作ろうとしたものの、

チオフェン重合体そのものは溶媒に溶けず、工業的に用いるための形態である塗布液が作れないという弱みがあった。チオフェンにアルキル基を付けたアルキルチオフェン重合体であれば、一般的な有機溶媒に可溶であるが、研究例が多く、先進性に欠ける。そのような経緯から、研究例の少ない、マイナーな材料である 3-メトキシチオフェン重合体に注目し、これを利用する発想に至った。最も簡便な 3-メトキシチオフェン重合体の合成方法は、3-メトキシチオフェンを溶媒に溶解し、これに酸化剤を加えるという one-pot 合成であるが、我々は他の研究者が用いなかった酸化剤と溶媒を選択し、新たな 3-メトキシチオフェンの重合体を合成した。そして、得られた重合体を有機溶媒に溶かし、ガラス基板表面に塗布したところ、基板がガラスであり、前述のような金属と接触することがないにも関わらず、Fig 5-2.2 に示すように、金色に輝く、前例のない金色調光沢膜を得ることができた。つまり金属成分を一切用いずに金属調の色調を発現する材料の発見に至った。

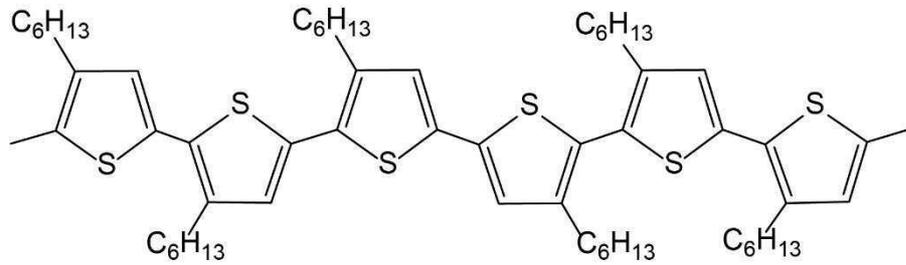


金属の接触による濃緑色カルバゾール重合体膜の透明化

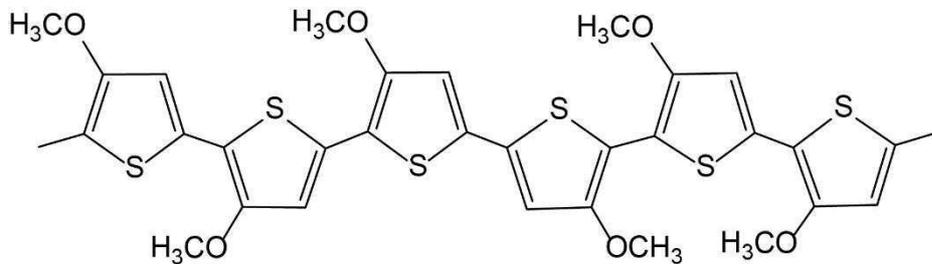
Fig 5-2.1. カルバゾール重合体の構造とカルバゾール重合体膜の透明化



チオフエン重合体

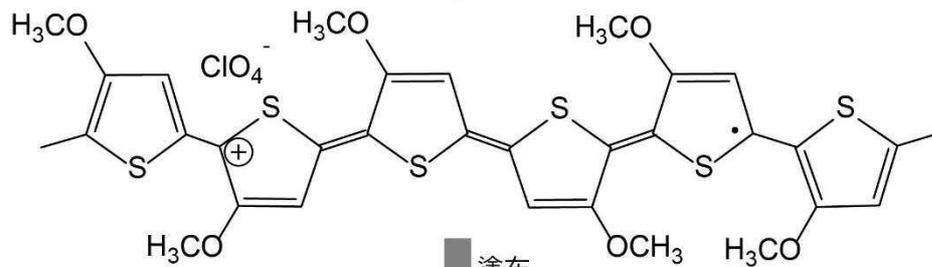


ヘキシルチオフエン重合体
(アルキルチオフエン重合体の一つで最も研究が進んでいる重合体)



3-メトキシチオフエン重合体

↓ ドーピング
(合成時にドーピングされる)



↓ 塗布

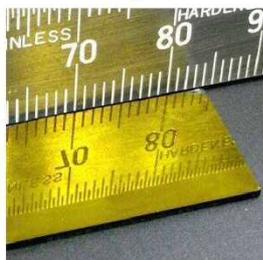


Fig 5-2.2. チオフエン重合体の構造とチオフエン重合体膜の金色調光沢

当初は、有機系の透明導電材料の開発を目指していたが、上記のような新しい知見が得られたことから、現在は金属成分を用いない金属色調材料の研究が進んでいる。

項 2. 有機金色調光沢材料の構造及び構成、また金色調の発色が可能となるメカニズムについて

従来のアルキルチオフェン重合体は、その塗布液から膜が形成される段階で自己組織化し、微結晶が形成されるという特徴がある。そしてその結晶構造において、チオフェン環が基板に対して垂直に配向して形成される構造を edge-on ラメラ構造、チオフェン環が基板に対して平行に配向して形成される構造を face-on ラメラ構造と呼ぶ。本研究の 3-メトキシチオフェン重合体の場合には、アルキルチオフェン重合体とは異なり、edge-on ラメラ構造は金色調の光沢を発現し、face-on ラメラ構造は光沢度の低い赤紫色に呈色する。

edge-on ラメラ構造が形成されると金色調の光沢を発現するメカニズムに関しては、本研究の第 1 章で述べた通り、ラメラの相関距離が非常に狭い、つまり物質が非常に密に詰まっている状態となることで、物質の屈折率と消衰係数が増大するためである。興味深いのは、結晶構造は edge-on ラメラと同じでも配向が異なる face-on ラメラでは光沢があまり生じないことである。これは、ラメラ構造に垂直に光が入射する場合と平行に光が入射する場合とでは、光の感じる光学定数が異なるため、すなわち膜が光学異方性をもつためと考えています。このように、塗膜中のラメラ構造の配向が光学的な機能を発現し、それが材料構造に固有の挙動であることは、工業的な応用を行う上の、第一に必要な要件にほかならない。

項 3. 有機金色調光沢材料のデザイン性及び色彩としての役割と、他の機能性と両立の可能性について

デザイン性として、金色調や光沢のあるコーティングへの工業的なニーズは大きいですが、本材料の応用的な価値は、デザイン性のみにとどまらない。とりわけ、項 1 で述べたように金属を含有していないこと、加えて項 2 で述べたように導電性を持つ 3-メトキシチオフェン重合体のラメラが配向していることから、高い「電波透過性」を有する点が、機能性として注目される。従来の金属調の光沢を示す塗料は数多く実用化されているが、光沢成分としては金属そのもののフレークを含有するか、あるいは鉱物であるマイカなどを配合し、金や銅といった色調は、黄色や赤褐色の色素を後付けで塗布する構造であるため、導体である金属が作用し電磁波を表面で拡散してしまうか、あるいは絶縁体である鉱物が電磁波を遮蔽してしまうか、両者のいずれかの作用により、電波透過性を有するコーティングを作るのは困難である。本研究の 3-メトキシチオフェン重合体による塗工膜であれば、金色調光沢を示しつつ、かつ、特定の周波数のみを透過させたいという、機能の両立が可能であると考えら

れる。このことから、スマートフォンのような通信機器、ミリ波レーダー、GPS 機器のような、高級感のある意匠と、電波透過性と両立を要求される製品への応用が期待できる。

詳細には、アルキルチオフェンの重合体膜では、edge-on ラメラ結晶内に電流を通じた場合に、膜面すなわちラメラ層に平行方向には電気が流れやすいが、膜面すなわちラメラ層に垂直方向には電気が流れにくいことが知られている。それを用いた様々な電子材料への応用として、例えば有機電界効果トランジスタ、有機発光材料、有機太陽電池、有機センサなどへの展開が国内外で研究されている。3-メトキシチオフェン重合体の場合も、そのような電気伝導の異方性があることを確認しており、金色あるいは銅色の光沢を持ち、かつ同様な電子回路、電子部材、センサ材料などへの部材として利用できると期待できる。

項 4. 有機金色調光沢材料の色彩の性能(明度、彩度)及びその測定方法と、他の機能性の性能について

国際照明委員会 (CIE) の定める CIE 表色系を用いて測定しており、本研究での色彩の性能については、湿式による塗膜を第 3 章に、乾式による塗膜を第 4 章にそれぞれ示した。金そのものと比較すると、色度(色相と彩度)はほぼ同等である一方、明るさの指標 L^* は半分程度に留まっており、重合条件や分子構造を工夫し、さらなる改善が求められる。

項 5. 自動車分野での利用の可能性について

項 3 で述べたように、ミリ波レーダーの送受信部分に好適であると考えられる。自動車においては、ミリ波レーダーは衝突防止のためのセンシングに用いられており、一般に、フロント側では、メーカーエンブレムの後ろに実装される。メーカーエンブレムは文字通りメーカーの顔であるため、塗装に高級感と、厳しい色味、光沢の品質基準が求められるが、昨今の自動車においては、そこに、ミリ波の透過性という機能を付与しなくてはならない。そのため、現在では、金属メッキを行ったのち、微細な割れ構造を形成する特殊な加工を行って、ミリ波透過性を付与しているが、本加工はアルミ、クロムといった無彩色のものに限られており、金色では実現ができてない。また、加工が極めて難しく、高コストである。ここに、本研究での簡易な塗布によって金色調光沢が実現できることによる期待がある。もちろん、内装のように高級感を演出したい部分や光による演出を入れたい部分などへの応用も考えられる。

前述のように、塗工法という点では、一度度キャスト塗布し、乾燥するだけで金色調の光沢を得られるため、従来の金属メッキなどに比べると CO₂ 排出量や有害物質の使用量が極端に少なく済む。環境負荷が小さくなるため、自動車の製造技術面での貢献も期待できると考えられる。

項 6. 技術課題及び今後の展望について

工業的応用の観点で、本技術のプロセスを分解すると、大きく分けて、「粉体の合成」と「塗布液の調整」と「塗布」に大別される。「粉体」については、チオフェン重合体を大量生産する事例は未だなく、グラム単位の実験室スケールを、キログラム単位、トン単位といった工業スケールに如何に移行させるのかの課題がある。また「塗液」については、溶媒の選択性は本研究によって進歩したが、残課題としては、液の経時安定性がある。液の経時安定性は、短時間の時間スケールであれば、大きな面積に厚みムラなく均一に塗布する塗工のしやすさに影響する。また長時間の時間スケールであれば、液の使用サイクルに影響するため、製造コストを下げるためには、さらなる改良が必要である。

今後の展望の参考文献

- 1) 経済産業省, 2019 年工業統計調査 産業別統計表 (概要版)
- 2) Miyazaki, T. ; Kim, S.-K.; Hoshino, K. Nanostructured Hybrid Materials Formed by Cell Reaction Between Polycarbazole and Metals: *Chemistry of Materials*, 18(22), 5302-5311 (2006).

本研究に関する発表

【査読論文】

- 1) 杉浦聡哉、田村理人、土井浩敬、佐野凌平、塚田学、星野勝義: 3-メトキシチオフェンオリゴマーの溶解挙動とその金属調光沢発現に及ぼす影響, 日本画像学会誌, 60, 5, 458-466 (2021).
- 2) Satoya Sugiura; Terumasa Mitogawa; Kota Saito; Rihito Tamura; Satoru Tsukada; Takahiko Horiuchi; Katsuyoshi Hoshino, Slippage- and load-induced changes in the crystalline orientation of oligo(3-methoxythiophene) powder to develop a gold-tone luster. RSC Advances, 12, 19965-19973 (2022).

【解説】

- 1) 山田涉、杉浦聡哉、星野勝義、“有機金属調光沢材料における「機能」と「意匠」を両立する素材としての可能性について”、Material Stage 20(12), 20-24, 2021-03

【学会発表】

- 1) Sugiura, S.; Tamura, R.; Horikoshi, K.; Hoshino, K. Development of Metal-Like Luster by Rubbing 3-Methoxythiophene Oligomer Powder. In International Conference on Advanced Imaging 2019, July 4, 2019, Chiba, Japan.
- 2) 杉浦聡哉、田村理人、土井浩敬、塚田学、星野勝義、“3-メトキシチオフェンオリゴマーの溶解挙動とその金属調光沢発現に及ぼす影響”、日本画像学会年次大会（通算 123 回目）、オンライン開催、2021 年 6 月 15-16 日

【展示会】

- 1) “金属レスで金色光沢を呈する機能性材料 有機金色光沢材料”、コンバーティングテクノロジー総合展 2020、新機能性材料展、東京ビッグサイト、2020 年 1 月 29-31 日
- 2) “金属不使用の有機金色調光沢材料”、コンバーテック Vol.565, No.48, 2020, 46-47

【特許】

- 1) 金属光沢膜形成用組成物、金属光沢膜、及び物品
山田 涉、杉浦 聡哉、星野 勝義、田村 理人、堀越 健太、立木 美奈子
特開 2021-95426

- 2) 熱電変換素子、および熱電変換素子を備える物品
杉浦 聡哉、山田 涉、星野 勝義
特開 2021-118202

- 3) 液状組成物、金属光沢膜及び物品
山田 涉、杉浦 聡哉、兼子 奈津実、星野 勝義
特開 2022-068706

- 4) 記録媒体
杉浦 聡哉、松嶋 智雄、山田 涉、星野 勝義、田村 理人
特開 2022-068707

- 5) 液状組成物、金属光沢膜及び物品
杉浦 聡哉、山田 涉、星野 勝義、塚田 学、田村 理人、土井 浩敬
特願 2021-080265

【受賞】

- 1) 第 127 回日本画像学会編集委員長賞：杉浦聡哉、田村理人、土井浩敬、塚田学、星野勝義：
3-メトキシチオフェンオリゴマーの溶解挙動とその金属調光沢発現に及ぼす影響、2021
年 6 月 16 日

謝辞

本論文は、筆者が2017年4月から2022年9月までの5年半の間に社会人学生として、千葉大学大学院融合理工学府先進理化学専攻物質科学コース星野・塚田研究室にて実施した研究の成果をまとめたものです。

本研究活動、並びに本論文の執筆にあたっては、指導教員である星野勝義教授から、終始直接ご助言ならびにご指導を賜りました。学部生、博士前期課程、博士後期課程と足掛け20年以上に渡ってご指導いただいたことを、心から深く感謝申し上げます。

同研究室の塚田学助教から、実験方針や実験結果などについて日常のご助言を頂きました。論文投稿、論文のまとめにあたっては、主に化学的な解釈、考察について厚くご指導いただきました。感謝申し上げます。

同研究室の学生の皆様から、研究室の装置の使い方を教えて頂き、また、実験結果について議論を交わして頂きました。社会人学生として、研究室に温かく受け入れて頂きました。心より御礼申し上げます。

千葉大学大学院融合理工学府の小林範久教授、中村一希准教授には、研究内容についてご助言をいただきました。加えて、社会人の業務においてもお世話になりましたことを御礼申し上げます。また、特許の出願にあたっては、千葉大学産学連携ステーションの皆様にお世話になりました。感謝申し上げます。

千葉大学大学院融合理工学府の堀内隆彦教授には、研究内容についてご助言をいただきました。加えて、社会人の業務にてリクルーティングの際にもお世話になりました。御礼申し上げます。唐津孝教授には、研究内容についてご助言をいただきました。加えて、社会人の業務においてもお世話になりましたことを御礼申し上げます。本研究活動にあたり、富士ゼロックス株式会社(現:富士フイルムビジネスソリューション株式会社)の山田渉グループ長をはじめとした皆様には、業務と社会人学生としての研究活動の両立に、格別のご配慮を賜ったことを深く感謝申し上げます。

本研究の一部は、JSPS 科研費 17K06815 及び 20K05614 の助成を受けたものです。

最後に、長きに渡り、支えてくれた家族に心から感謝いたします。千葉大学とその関連施設には、筆者の学生生活と社会人生活、及び妻の学生生活の家族全員延べ年数で31年間の長きに渡り、お世話になりました。ありがとうございました。

2022年7月 杉浦 聡哉