

機関番号：17601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550159

研究課題名(和文) 環境応答型発光性イオン液体ゲルの開発

研究課題名(英文) Development of Emissive Ionic Liquid Gels Having Thermal Response

研究代表者

白上 努 (SHIRAGAMI, Tsutomu)

宮崎大学・工学部・准教授

研究者番号：60235744

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：発光性のシクロフォスファゼン系イオン液体(PFCP-IL)を含むポリメタアクリル酸メチル(PMMA)およびポリ塩化ビニル(PVC)ゲル調製した。外部刺激として熱を選択し、それぞれのゲルを一旦加熱し、室温へ冷却する(熱履歴を与える)と、PFCP-ILからの発光が増強する「熱誘起発光増強効果」が観測されることを明らかにした。この効果のメカニズムを明らかにすることで、90～120℃までの10℃間隔の加熱温度にて感熱発光する4種類の透明ゲルの開発に成功した。これらのゲルを熱履歴温度が知りたい材料に貼付すれば、その材料の熱履歴温度を簡便に測定できることから、熱履歴センサーとしての活用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：The transparent ionic liquid gels consisting of emissive ionic liquid (PFCP-IL) having pentafluorocyclophosphazene moiety and poly(methyl methacrylate) (PMMA) or polyvinyl chloride (PVC) were prepared. We found that when the gels were heated and then cooled to room temperature, the intensity of emission from PFCP-IL in them at room temperature was enhanced than that of original one. We call the phenomena "thermally induced emission enhancement". We clarified that the mechanism of thermally induced emission enhancement can be attributed to the aggregation of PFCP-IL in polymer chains. Based on the obtained mechanism, we succeeded in the preparation of four kinds of gels showing the emission enhancement at a heat temperature of 10 centigrade temperature interval from 90 centigrade temperature to 120 centigrade temperature. These gels can be expected to an application as an emission sensor for monitoring heat temperature of materials.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：イオン液体 発光 有機高分子 熱履歴 イオン液体ゲル センサー

1. 研究開始当初の背景

近年、常温イオン液体は、そのユニークな特性から注目され、電気化学における電解質利用や有機合成化学における溶媒利用など幅広い分野での研究が活発に行われている。

我々は、ペンタフルオロシクロトリオスファゼン(PFCP)骨格を持つアンモニウムカチオンとビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン(TFSI)から構成される含フッ素イオン化合物が、常温イオン液体(PFCP-Ionic Liquid; PFCP-IL)として存在することを明らかにしている(図1)。(参考文献: *Chem. Lett.*, 39, 1006 (2010))

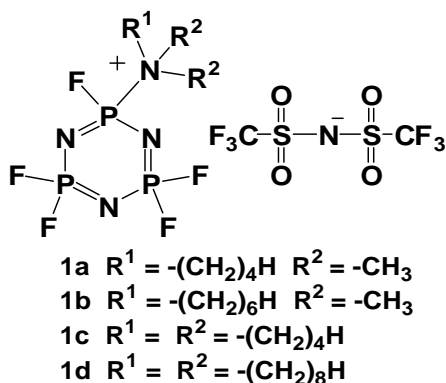


図1. PFCP-IL の構造

また、PFCP-IL に紫外線から可視光線(360 nm ~ 600 nm)までの光を照射すると、PFCP-IL からの発光が観測され、励起光の波長の変化に応じて極大発光波長が変化する極めて特異な発光特性を示すことを明らかにしている。種々の検討結果から、PFCP-IL の発光色には、PFCP-IL の会合体形成とそのサイズが密接に関与していることが推測された。このことは、何らかの外部刺激にてPFCP-IL の会合体サイズを制御することができれば、周囲の環境変化によって思いの発光色が発せられる**環境応答型発光材料への展開**が期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、PFCP-IL の特異な発光挙動がPFCP-IL 自身の会合体サイズ変化と密接に関連しているかどうかを明らかにすることを目的とする。そのために、有機高分子の網目構造内の「空隙」に着目し、PFCP-IL を空隙内に閉じ込めたイオン液体ゲルを作製する。作製したゲルを加熱することで相転移させ、空隙内のサイズ変化およびそれに伴うPFCP-IL の会合体形成の促進化を誘起させ、PFCP-IL からの発光強度および発光色との関連性を検討する。さらに、ゲルへの熱以外の外部刺激として電場および圧力を用いても同様の検討を行い、最終的には「発光性イオン液体を利用した環境応答型発光材料の開発」を目指す。

3. 研究の方法

(1) 対アニオンが異なる PFCP-IL (1a ~ 1d) の合成および物性評価

- ・異なる対イオンを持つ 1a ~ 1d の合成
- ・合成した 1a ~ 1d の物性測定 (導電率・粘度・燃焼性・発光効率)

(2) 1a ~ 1d を含む有機高分子複合化ゲルの調製および物性評価

- ・ゲル化可能な有機高分子の選択
- ・調製したゲルの物性測定 (ガラス転移温度・発光挙動・表面抵抗)

(3) ゲルへの熱履歴による発光挙動の検討

- ・加熱温度と発光強度との関係
- ・発光メカニズムの解明
- ・熱履歴センサーとしての展開

本研究では、上記の(1) ~ (3)の検討項目を実施した。ゲルの発光スペクトルの測定は、加熱制御装置が装備された共焦点レーザー走査型蛍光顕微鏡を用いて行った。その概略を以下の図2に示す。

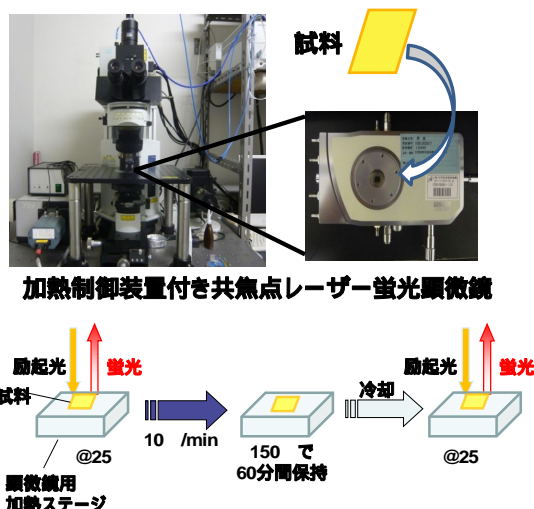


図2. ゲルへの熱履歴による発光スペクトルの測定方法

4. 研究成果

(1) 対アニオンが異なる PFCP-IL (1a ~ 1d) の合成および物性評価

PFCP-IL の合成

対アニオンが TFSI であるアルキルアンモニウム部位のアルキル基の構造が異なる 4 種類の PFCP-IL 誘導体(1a ~ 1d)の合成に成功した。また、アルキル基にフッ素原子を導入した PFCP-IL の合成はできなかった。次に、対アニオンについて、PF₆ および BF₄ を対アニオンとする PFCP-IL の合成に成功した。しかし、TFSI 以外のものは、常温では完全な液体状態にはならなかった。

導電率・粘度・燃焼性の評価

1a ~ 1d (以下、TFSI 塩として示す) の導電

率および粘度の測定を行い、Walden プロットにて分子会合性を評価した結果、他のイオン液体と比較して会合力が高いことがわかった。燃焼性の評価では、全ての 1 において、不燃性を示した。

発光量子収率の測定

メタノール中における 1 (0.1 M) の発光量子収率を測定した結果、アルキル部位がトリオクチル基である 1d が最も高い値 (4.4 %; 360 nm 励起) を示すことがわかった (表 1)。
(Phys. Chem. Chem. Phys., to be submitted)

表 1. 1 の発光量子収率

ILs	$\Phi_{em} / 10^2$ a)	$\Phi_{em} / 10^3$ b)
1a	1.2	7.2
1b	1.4	8.6
1c	1.4	2.3
1d	4.4	4.3

a) Excited at 360 nm. b) Excited at 440 nm

(2) 1a ~ 1d を含む有機高分子複合化ゲルの調製および物性評価

ガラス転移温度(T_g)の測定

これまで、有機高分子としては、ポリメチルメタクリレート (PMMA) 以外は検討されていないだったので、以下の汎用性有機高分子を用いて PFCP-IL L ゲルの調製を行った。

- ・ポリ塩化ビニル (PVC)
- ・ポリエチレンビニルアセテート (EVA)
- ・ポリスチレン
- ・ポリエチレングリコール

その結果、PVC において、1 を含んだ透明度の高い複合体の調製に成功した。調製した PMMA および PVC ゲルの T_g は、1d の含有量が増加すると共に、低下し、白濁現象も認められなかった。この現象は 1d 以外の 1 においても確認された。これらのことは、高分子と 1 との相溶性 (可塑性) が高いことを示しており、1 は高分子内に分散していると考えられる (表 2)。

表 2. 1d を含む各高分子ゲルの T_g 値

Wt%	$T_g /$	
	PMMA	PVC
0	106.9	82.2
10	96.7	72.2
20	90.7	70.3
30	83.6	68.6

発光挙動

最も発光量子収率が高かった 1d と PMMA および PVC とのゲルにおいて、紫外線 (360 nm) を照射すると、青色の発光が観測された。

このことは、高分子内においても、1 からの発光が観測されることを示している (図 3)。以前の検討において、対アニオンが塩化物イオンで常温にて液体状態を示さない 1a-Cl 並びに 1d-Cl (両者との常温で固体) のメタノール溶液では、発光は全く観測されないことが明らかになっている。1a-Cl を用いて PMMA との複合体を調製し、紫外線を照射した結果、全く発光が観測されないことがわかった。また、調製したゲルでは不透明な部分が局所に見られ、完全に相溶していないこともわかった。したがって、高分子内においても、発光性を保つためには、常温イオン液体状態であることが不可欠であることが明らかになった。

表面抵抗値 (R_{sUR}) の測定

1b および 1d を含む PMMA、PVC および EVA のゲルにおける R_{sUR} を測定した結果、1b, 1d の含有量の増加と共に、抵抗値が減少し、特に EVA および PVC では、1 の含有によって、 R_{sUR} 値が約 10 万倍低下することがわかった (図 4)。また、1b, 1d を含む EVA の R_{sUR} 値は、精密機器用の帯電防止材料として使用できる基準を満たすことがわかった。以上のことから、本ゲルは、帯電防止材料としての活用も期待できる。

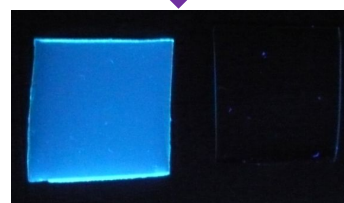
透明な複合膜を調製 (完全相溶)



1d/PMMA

PMMA

紫外光照射



1d/PMMA

PMMA

青色発光 ($\lambda_{max}=480$ nm)

発光性イオン液体ゲル

図 3. 1d/PMMA ゲルの発光の様子

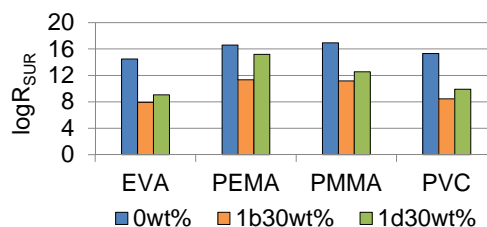


図 4. 各ゲルの表面抵抗値 ($\log R_{sUR}$)

(3)ゲルへの熱履歴による発光挙動の検討

加熱温度と発光強度との関係

1d/PMMAゲル(1d; 含有量50Wt%)に対して、150℃まで加熱し、150℃にて5分間保持した後、25℃まで冷却(熱履歴を与える)した場合の、加熱前と加熱後の発光の様子を図5に示す。ゲルに対して熱履歴を与えることで、発光強度が増強することがわかった。

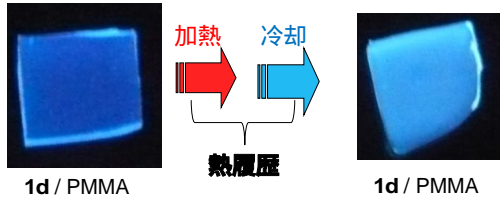


図5. 熱履歴前後の発光の様子

さらに、各加熱温度(加熱保持時間30分)における加熱前後の発光強度比(発光増強度)を検討した結果を図6に示す。110℃から急激に発光強度が増加することがわかった。480nm、520nmおよび600nmの発光波長における発光強度比を比較すると、最も長波長側である600nmの発光強度比の増加が顕著であることがわかった。このことは、熱履歴によってサイズの大きな発光会合体が形成したと推測できる。また、110℃は、PMMAの T_g に近いことから、加熱による高分子鎖のセグメント運動が、1dの会合体形成に寄与していると考えられる。そこで、より

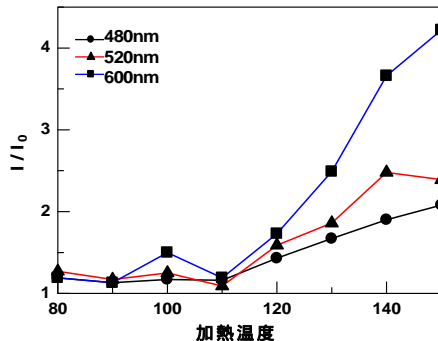


図6. 加熱温度の発光強度比の関係

T_g の低いPVCゲルを用いて同様の検討をした結果、150℃の加熱によって、PMMAの場合よりも、約20倍発光強度が増加することがわかった(図7)。以上のことから、本研究で観測された熱履歴による発光増強効果は、高分子鎖のセグメント運動と協同して1dが高分子内を移動し、その結果、発光会合体の形成が促進されたために誘起されたと推測できる。また、加熱による1dの分解は全く認められなかった。

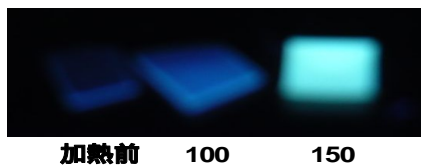


図7. 熱履歴前後の発光の様子(PVC系)

我々は、この現象を「熱誘起発光増強特性」と名付けることにした。

発光メカニズムの解明

熱誘起発光増強特性が生じるためには、PFCP-ILが高分子鎖内を移動する必要があるため、アルキル基の構造の異なる1/PVCゲルを調製し、アルキル基の高さと発光増強の関係を検討した。図8に示すように、加熱保持時間と発光強度比(500nm)とは、良い直線関係が得られることがわかった。ここで、これらの直線の傾きを「発光増強速度(V_{em})」と定義した。興味深いことに、アルキル基の構造が、ジメチルエチル基、ジメチルブチル基(1a)、ジメチルヘキシル基(1b)およびトリオクチル基(1d)と変化すると共に、 V_{em} 値が小さくなることがわかった(図8)。このことは、 V_{em} 値がアルキル基の立体構造の高さに大きく依存することを示している。

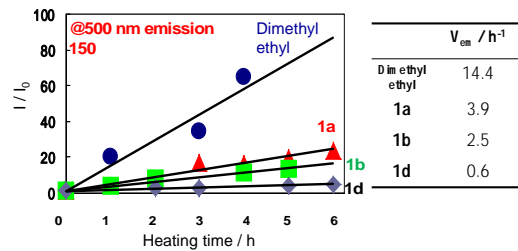


図8. 加熱保持時間と発光強度比との関係

一般に、高分子電解質の導電性において、高分子鎖内を移動するイオン種のイオン移動度(σ)の温度依存性では、下記に示すVogel-Tamman-Frucher (VTF)式がよく用いられる。VTF式には、使用する高分子の T_g が導入されていることから、 σ の温度依存性がこの式に従う場合には、高分子内のイオンは、高分子鎖のセグメント運動と協同して移動すると結論付けられている。本研究においても、発光増強がPFCP-ILの移動に起因すると推測しているため、VTF式の σ を V_{em} とみなして、 V_{em} の温度依存性を検討した(図9)。 V_{em} の対数と $T-T_g$ の逆数の関係には、よい直線関係を示すことがわかった。このことは、 V_{em} 値は高分子鎖のセグメント運動と協同したPFCP-ILの移動速度に関連することを強く示している。図8の直線の傾きの値は、PFCP-ILの移動に対する活性化エネルギーと対応可能な値となり、その値は、アルキル基の立体的な高さに依存している。以上のことから、熱誘起発光増強特性は、 T_g 以上の加熱温度において、高分子鎖内PFCP-ILが移動し、発光会合体の形成が促進されるために誘起されたと考えられる。

Vogel-Tamman-Fulcher (VTF)式 イオン移動度(σ)を V_{em} とみなして

$$\sigma = \frac{A}{T^{1/2}} \exp \frac{-B}{T-T_g} \quad \ln(T^{1/2} V_{em}) = -\frac{B}{T-T_g} + \ln A$$

σ : 温度 T におけるイオン導電率
 T_g : ポリマーのガラス転移温度(K)
 A, B : 定数

V_{em} : 温度 T における発光増強速度
 T_g : ポリマーのガラス転移温度(K)
 A, B : 定数

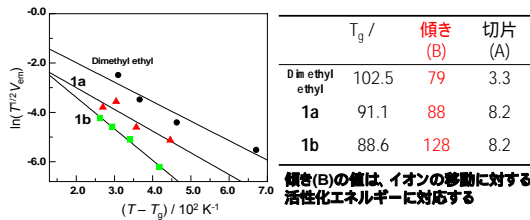


図 8 . 発光増強に対する VTF プロット

熱履歴センサーとしての展開

図 9 の写真は、1d/PVC ゲルにおいて、星形の部分だけを 120 にて 5 分加熱後、室温まで冷却した時の発光の様子を示している。熱履歴が与えられた部分だけが、発光していることがわかる。もし、ある特定の温度においてのみ、発光増強が観測できるゲルを調製し、そのゲルを熱履歴温度が知りたい材料に貼付すれば、その材料の熱履歴温度を発光測定にて簡便に知ることができるので、熱履歴センサーとしての展開が期待できる。

～熱を感じて発光するプラスチック材料～

星形の部分を加熱後冷却

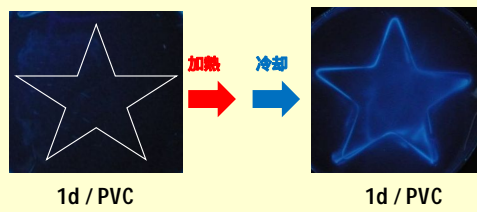


図 9 . 熱履歴前後の発光の様子

実用化を指向して熱履歴センサーを構築するためには、発光開始温度よりも低い温度での発光強度との対比（コントラスト）が重要になる。今回の研究では、発光開始温度よりも 10 低い加熱温度の発光強度に対して、発光開始温度の発光強度が少なくとも 2 倍以上に増強されること、さらに発光の視認を可能とするために、その発光強度比の値が 10 以上となる条件を満たす PVC ゲルの調製を試みた。表 3 に各加熱温度で感熱発光する PVC ゲルの調製条件を示す。図 10 には、室温の発光強度と目的の温度で加熱後、室温まで冷却した時の発光強度との比を示す。例えば、90 にて感熱発光するゲル(A)では、80 の発光強度に対して、90 の発光強度は 5.6 倍

表 3 . 各加熱温度で感熱発光するゲルの調製条件

試料	発光開始温度()	1	1の含有量 (Wt%)	PVCの平均分子量
A	90	1b	10	43,000
B	100	1b	5	80,000
C	110	1d	20	43,000
D	120	1b	1	80,000

に増強し、その発光強度比の値は 10 倍以上となった。同様に、100、110 および 120 のゲル(B~D)においても、設定した条件を満たすことができた。実際の発光の様子を示した写真を図 11 に示す。写真は、加熱温度 100 で 10 分間保持した条件で行ったものである。90 用、100 用のゲル(A, B)では、発光が視認できるが、110 用並びに 120 用のゲル(C, D)では、発光はほとんど視認できない。このことから、この 4 枚のゲルを材料に貼付した場合、この材料は、100 の熱履歴を受けたことがわかる。さらに、100 の熱履歴を受けたことがわかると、発光強度は、加熱保持時間と比例関係があるので(図 8 参照)、B のゲルの発光強度比の見積もりから、100 での熱履歴時間まで判明させることが可能になる。

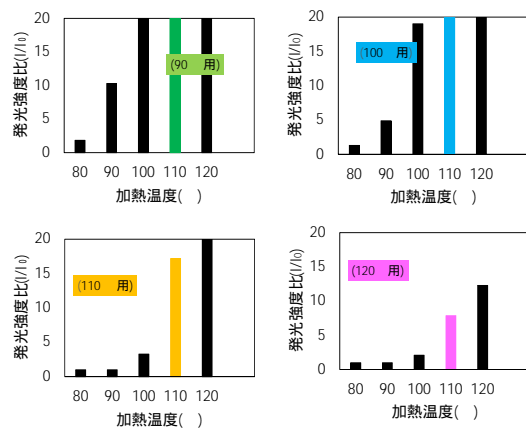


図 10 . 調製した PVC ゲル(A~D)の各熱温度における発光強度比



図 11 . A~D のゲルを 100 にて 10 分間熱履歴を与えた時の発光の様子。

以上のように、90、100、110 および 120 の熱履歴が発光にて表示できる PVC ゲルの調製に成功した。さらに、熱履歴時間までの算出が可能になることもわかった。従来、市販されている熱履歴センサーでは、原理的に熱履歴時間までは測定できないので、本ゲルは、この点で十分に差別化が図れると思われる。

まとめ

発光性のシクロフォスファゼン系イオン液体(PFCP-IL)を含むポリメタアクリル酸メチル(PMMA)およびポリ塩化ビニル

(PVC)ゲル調製した。外部刺激として熱を選択し、熱履歴を与えると、PFCP-ILからの発光が増強する「熱誘起発光増強効果」が観測されることを明らかにした。この効果のメカニズムを明らかにすることで、90～120 までの10 間隔の加熱温度にて感熱発光する4 種類の透明ゲルの開発に成功した。これらのゲルを熱履歴温度が知りたい材料に貼付すれば、その材料の熱履歴温度を簡便に測定できることから、熱履歴センサーとしての活用が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 7件)

白上 努、廣瀬祥伍、松本 仁、大月正珠、保田昌秀、サーモクロミック発光機能を持つイオン液体ゲルの開発、光化学討論会、2011年9月7日、宮崎河畔コンベンションエリア(宮崎市)

久保田夏美、白上 努、松本 仁、大月正珠、保田昌秀、シクロフォスファゼンイオン液体を含むIL/O型マイクロエマルジョンの調製、日本化学会第92春季年会、2012年3月27日、慶応大学日吉キャンパス(横浜市)

白上 努、久保田夏美、松本 仁、大月正珠、保田昌秀、発光性イオン液体を含む有機高分子複合体の熱誘起発光増強特性に対するイオン液体の構造効果、光化学討論会、2012年9月12日～9月14日、東京工業大学

久保田夏美、白上 努、松本 仁、大月正珠、保田昌秀、発光性イオン液体を含む有機高分子複合体のガラス転移温度と熱誘起発光増強特性との関係、光化学討論会、2012年9月12日～9月14日、東京工業大学

久保田夏美、白上 努、松本 仁、大月正珠、保田昌秀、発光性イオン液体を利用した感熱型発光材料の開発、第2回CSJ化学フェスタ、2012年10月14日～10月17日、東京工業大学

久保田夏美、白上 努、松本 仁、大月正珠、保田昌秀、シクロフォスファゼン系イオン液体・PMMA複合体の熱誘起発光増強特性に対するイオンの構造効果、第3回イオン液体討論会、2012年12月7日～12月8日、沖縄県男女参画センター(那覇市)

榎並 翼、白上 努、松本 仁、保田昌秀、発光性イオン液体・PVC複合体の熱誘起発光増強特性に対するPVC分子量の効果、第50回化学関連支部合同大会、2013年7月6日、北九州国際会議場(北九州市)

6. 研究組織

(1)研究代表者

白上 努 (SHIRAGAMI, Tsutomu)

宮崎大学・工学部・准教授

研究者番号：60235744

(2)研究分担者

(3)連携研究者

保田 昌秀 (YASUDA, Masahide)

宮崎大学・工学部・教授

研究者番号：00174516

松本 仁 (MATSUMOTO, Jin)

宮崎大学・工学部・准教授

研究者番号：90363572