

令和 2 年 5 月 20 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06815

研究課題名(和文)3-メトキシチオフェンオリゴマーの金色調発現機構と加飾応用のための研究基盤確立

研究課題名(英文)Basic studies on the gold-like color developing mechanism and the decorative applications of 3-methoxythiophene oligomers

研究代表者

星野 勝義 (Hoshino, Katsuyoshi)

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：50192737

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者は、3-メトキシチオフェンの高分子量オリゴマーが膜形態で金色調光沢を発現することを見出していた。本研究では、第一にその金色調光沢発現機構の基礎を確立するために、原料チオフェンのドーパントおよび置換基が、膜の光学特性および化学構造に及ぼす影響についての検討を行った。その結果、ドーパント種に依存して、膜の色度は赤金と青金となること、および光沢度が変わることが明らかとなった。また、置換基を変えると膜中で形成されるラメラ微結晶のラメラ層間距離が変わり、それに応じて色度・光沢度が変化することを示した。第二に、金色調光沢を失うことなく、オリゴマーとポリエステルブレンド膜を形成することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

日常空間では、金、銀および銅色の加飾がなされている物品が多く存在する。しかしこうした塗料・インクには金属微粉末が含有されており、種々の実用上の問題を内蔵している。これまで、金属を用いずにメダル色を実現しようといくつかの興味深い有機物質が創生されてきた。研究代表者のグループも金色あるいは銅色調高分子物質を創生し検討を行ってきた。本研究では、その高分子材料に関する様々な分析を通して、金色調光沢発現のメカニズムの検討を行い、その解明に迫ることができた。さらには、社会実装を見据えた検討により、応用に関する基盤を確立することができた。

研究成果の概要(英文)：We previously found that the high-molecular weight oligomer of 3-methoxythiophene exhibited a gold-like luster. In this study, the effect of dopant and substituent on the optical and structural properties were firstly investigated in order to establish the basis of the gold-like color developing mechanism. The results showed that the film was colored red gold or blue gold dependent on the dopant type. The glossiness of film was also dependent on the type of dopant. The change in the substituent led to a change in the lamellar interlayer distance in the lamellar crystallites formed in the film, causing the change in the chromaticity and glossiness of the film. Secondly, the blend films of the oligomer and polyester were successfully prepared without losing the gold-like luster.

研究分野：工学

キーワード：金属調光沢 オリゴチオフェン ラメラ結晶構造 塗布膜 電解重合膜 導電性ポリマー

### 1. 研究開始当初の背景

金、銀および銅色に代表される金属光沢は、光沢による高級感やデザイン性の付与のほか、光沢再現が難しい特性を利用した偽造防止コーティング、あるいは光を反射させるエコロジーコーティング材などへ応用されている。商用金属光沢塗料は、アルミニウム金属などのフレーク状微小金属片を顔料や展色剤などを含む複合材料中に分散させたものであるが、種々の要因による光沢ムラの発生や金属の比重が高いことに伴う分散不安定性などの課題が挙げられている

そこで、これらの課題を解決する手段として、非金属材料により意図的に金属調光沢を発現させるための代替材料の開発が日本を中心として進められている。

このような中、我々のグループは、3-メトキシチオフェンの化学重合から得られる重合体が金属調光沢膜を与えることを見出した。この重合体は、溶媒可溶であり、その塗布液がガラス板・PET フィルム・金属板・紙などに塗布可能であり、かつ経時安定性に優れた光沢特性をもつ塗布膜を与える色材である。その後、この塗布法を補完すべく、電解重合法を利用した金色調光沢膜の合成が行われた。

### 2. 研究の目的

本研究では、3-メトキシチオフェン重合体のまだ解明されていない基礎研究を完結し、重合体を利用した新しいインク・塗料・トナー等への加飾応用に展開するための基盤研究を行う。具体的な研究目的は、①これまでの研究から、金色調発現の原因構造として特定されている edge-on ラメラ結晶中の2つの層間距離を変え、層間距離がコーティング膜の色相および光沢度に与える影響を調べる、②ラメラ結晶を電子・プローブ顕微鏡で観察し、結晶サイズ分布・結晶化度を調べる、③3-メトキシチオフェン重合体と汎用透明樹脂との金色調複合材料を作製する、の3つである。

### 3. 研究の方法

目的項目①を達成するために、原料(3-メトキシチオフェン)の3位の置換基をエトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基に変えたチオフェンを合成した。そしてその後、過塩素酸鉄を用いた酸化重合反応により、それぞれの ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>ドーパ重合体を合成した。また、それら重合体をニトロメタンに溶解して塗布液を調製し、ガラス基板上に塗布することによって金属調光沢膜を作製した。また、3-メトキシチオフェン重合体においては、テトラフルオロホウ酸銅および塩化鉄による酸化重合も実施し、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>ドーパ重合体および Cl<sup>-</sup>ドーパ重合体を得た。そして、それらの塗布液・塗布膜の作製も行った。

3-メトキシチオフェンの ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>ドーパ重合体塗布液については、UV-vis 吸収スペクトル測定、粘土測定等の詳細な塗布液物性測定を行った。

3-メトキシチオフェン重合体と汎用ポリエステルブレンド膜を作製し、果たして金色調色がするのだろうか、また、機械的強度が向上するの可否かの初歩的検討を行い、応用研究に向けた基盤研究を行った。

### 4. 研究成果

#### 4-1. Edge-on ラメラ結晶の層間距離およびドーパント種が膜の色に及ぼす影響

図1に3-メトキシ(MeO)、3-エトキシ(EtO)、3-プロポキシ(PrO)、3-ブトキシチオフェン重合体(BuO 重合体)の外観写真(A)、正反射スペクトル(B)および a\*b\*色度図(C)を示す。アルコキシ長が長くなるにつれて、外観は金色→オレンジ光沢色→赤茶光沢色→赤紫光沢色へと変化した。この光沢色変化は、正反射スペクトルの光反射領域がレッドシフトし、a\*b\*色度図の色相角

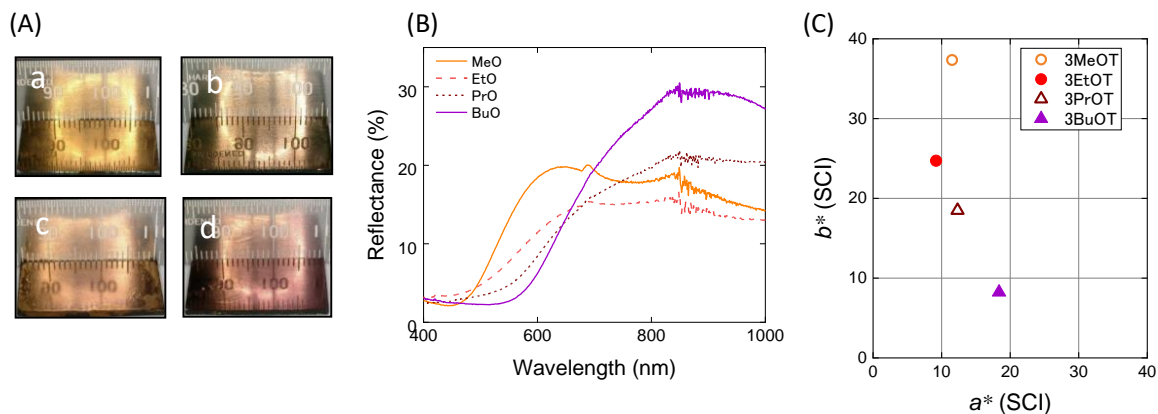


図1 MeO (a)、EtO (b)、PrO (c)および BuO チオフェン重合体膜(d)の写真(A)、正反射スペクトル(B)および a\*b\*色度図(C)

( $\tan(b^*/a^*)$ ) が減少したことで裏付けられる。また、膜の X 線回折測定から導き出される重合体の edge-on ラメラ微結晶の層間距離は、MeO、EtO、PrO および BuO チオフェン重合体においてそれぞれ、1.12、1.29、1.35 および 1.50 nm であった。この結果より、膜の色変化が生じたのは、膜を構成するラメラ微結晶の層間距離が変化することによって膜の密度が変わり、その結果、可視光領域の光学定数スペクトル（屈折率および消衰スペクトル）が変化したために、色度および反射率の変化が生じたものと解釈した。

#### 4-2. ドープ種が膜の色に及ぼす影響

テトラフルオロホウ酸銅によって 3-メトキシチオフェンを重合すると、 $\text{BF}_4^-$  ドープ重合体を得られた。そして、その重合体は赤金色を呈する  $\text{ClO}_4^-$  ドープ重合体と比較して緑色領域の波長の光（495-570 nm）をより多く反射する特性を示し、青金色調を呈した。図 2 に  $\text{BF}_4^-$  ドープ重合体膜と  $\text{ClO}_4^-$  ドープ重合体膜の正反射スペクトル(A)および X 線回折パターン(B)を示す。前者膜は後者と比べて正反射率特性が約 1.5 倍となった。また、X 線回折パターンにおいて、edge-on ラメラ結晶の層間距離に対応する  $2\theta = 8$  度付近の回折ピーク強度に注目すると、前者膜は後者に比べて著しく大きい。このことは、膜の光沢の原因は edge-on ラメラ結晶によるものであり、その膜内における量が反射率を決める 1 つの大きな要因であることを示している。

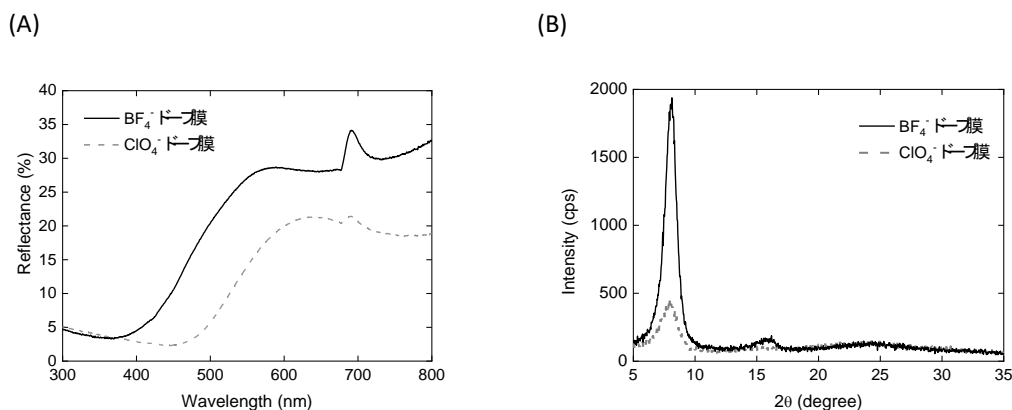


図 2  $\text{BF}_4^-$  ドープ重合体膜と  $\text{ClO}_4^-$  ドープ重合体膜の正反射スペクトル(A)および X 線回折パターン(B)

次に、無水塩化鉄および塩化鉄 6 水和物によって 3-メトキシチオフェンを重合すると、 $\text{Cl}^-$  ドープ重合体を得られた。これらの重合体の最大の特徴は、水溶性であり、その塗布水溶液の塗布によって得られた膜は、上述の  $\text{BF}_4^-$  ドープ重合体膜および  $\text{ClO}_4^-$  ドープ重合体膜と比較して、極めて大きな反射率と edge-on ラメラ結晶化度を示したことである。図 3 に、無水塩化鉄(a)および塩化鉄 6 水和物(b)によって作製された膜の写真を示す。コーヒーステイン現象によって、中央部は光沢の無い膜領域が生じたが、無水塩化鉄によって得られた  $\text{Cl}^-$  ドープ重合体膜は鮮やかな金色調、塩化鉄 6 水和物によって得られた  $\text{Cl}^-$  ドープ重合体膜は鮮やかな銅色調を呈した。そして、それら膜の最大反射率はそれぞれ、28%および 40%となり、上述の  $\text{ClO}_4^-$  ドープ重合体膜の反射率の 1.4 および 2 倍を達成した。各塗布膜の X 線回折測定を行ったところ、 $2\theta = 8$  度付近の回折ピーク強度が  $\text{ClO}_4^-$  ドープ重合体膜の値と比較して著しく増大しており、やはり、反射率の要因の一つが膜中における edge-on ラメラの量であることが明らかとなった。

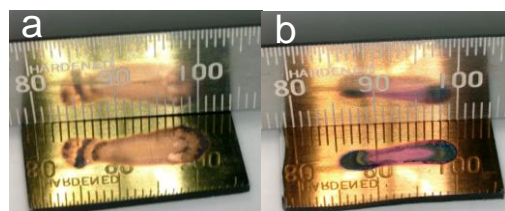


図 3 無水塩化鉄(a)および塩化鉄 6 水和物(b)によって作製された膜の写真

#### 4-3. 塗布液の物性

上記 4-1 および 4-2 節の研究を実施した過程で、塗布液中で重合体の会合体 ( $\pi$ -ダイマーおよび  $\pi$ -スタック) が形成され、その会合状態が膜物性に影響を与えることが見出された。 $\text{ClO}_4^-$  ドープ重合体をニトロメタンに溶解して得られた塗布液の、UV-vis 吸収スペクトルおよび粘度測定を行い、その経時変化について詳細な検討を行った。図 4 に、その検討結果をまとめた概略図を示す。 $\text{ClO}_4^-$  ドープ重合体の溶解直後は、重合体は非会合状態で溶解しているが、時間とともに  $\pi$ -ダイマーが形成され、非会合体と  $\pi$ -ダイマーが共存する。この状態で塗布を行っても、生じた塗布膜のラメラ結晶の結晶化度は低く、正反射率は低い。また見かけの金色味が十分ではない。しかし、塗布液を常温常圧下で 21 時間熟成させると、 $\pi$ -ダイマーが支配的な塗布液となる。この

ときに塗布を行うと、生じた膜の結晶化度および正反射率は最大となり、金色調光沢色が最も鮮やかとなる。そして、21 時間を超えると、重合体がさらにスタックした  $\pi$ -スタックが形成され、 $\pi$ -ダイマーと共存する状態となる。この塗布液から得られた塗布膜は、良好な金色調を発現するものの、その金色調の色度、結晶化度および反射率は、21 時間熟成塗布液を用いた場合よりもわずかに減少する。

有機結晶膜の形成において、塗布液構成成分が単一なものほど結晶化度の高い膜が得られることが報告されているが、本研究における金色調光沢膜の場合においても、構成成分が単一となる  $\pi$ -ダイマー状態が支配的となったときに最も結晶化度が高く、したがって最も反射率の高い（すなわち最も光沢のある）金色調膜が生成されたものと考えられる。

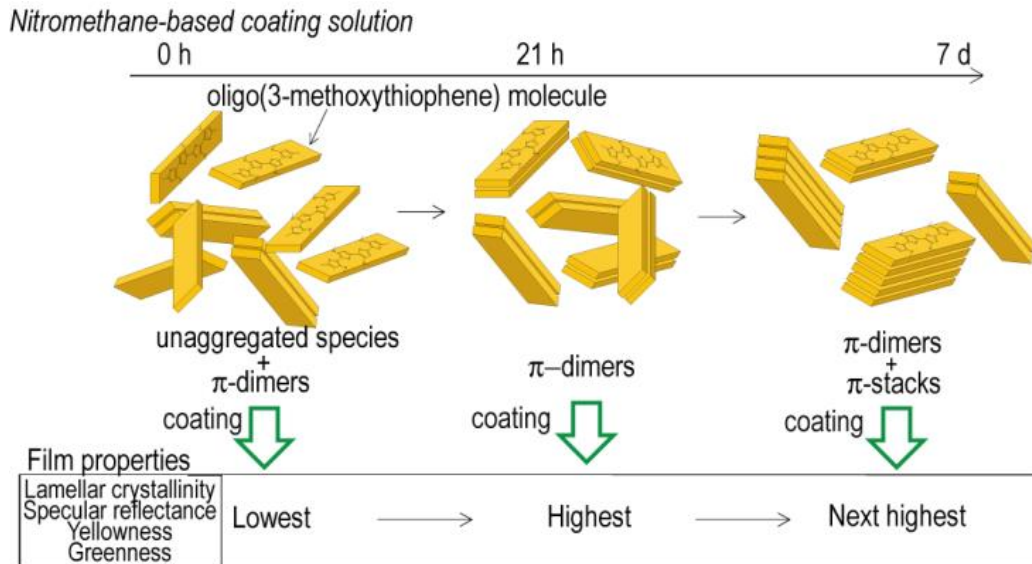


図4 塗布液中での、 $\text{ClO}_4^-$ ドープ重合体の会合状態の経時変化

上記知見によれば、金色調の色度、結晶化度および反射率が最も高い塗布膜を得るためには、約1日程度の熟成時間が必要となる。しかし、社会実装を考えた場合、熟成時間の要求は作業効率の低下を招く。そこで、塗布膜形成後ただちに  $\pi$ -ダイマーが支配的となるような方策の検討を行った。その結果、塗布液に適量のベンゼンを添加すると、おそらくはベンゼンをサンドイッチするように重合体が会合し、 $\pi$ -ダイマー類似の状態が形成されることを見出した。そして、その状態の塗布液を塗布すると、21 時間熟成した塗布液を塗布して得られた膜と同等の金色調光沢膜が得られることがわかった（図5）。さらに、塗布液形成後、直ちに塗布を行って得られた低結晶化度および低反射率の膜をベンゼン蒸気に曝しても結晶化度および反射率が増加し、良質な金色調光沢膜が得られることを見出した（図5）。

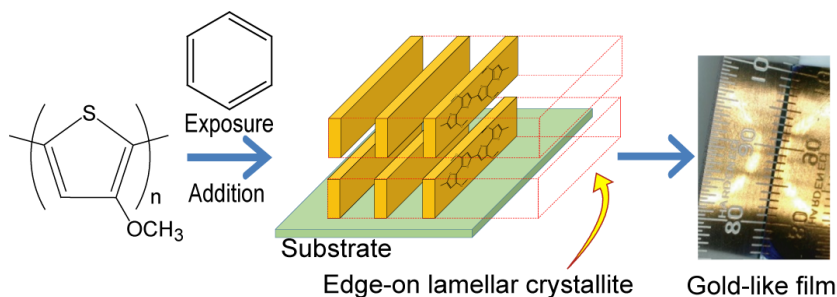


図5 塗布液へのベンゼン適量添加および膜のベンゼン蒸気暴露による結晶化度および正反射率の向上

#### 4-4. 重合体とポリエステルブレンド膜形成

重合体の単独膜だけでは、引っかかり強度が低く（鉛筆強度 < 6B）、実用に際しての障害となる。そこで、汎用透明樹脂であるポリエステル(PES)とのブレンド膜形成を行った。PESも重合体も溶解する溶媒を用いて塗布膜を形成し、ブレンド膜形成を行った。図6に、得られたブレンド膜の



外観写真を示す。PES と重合体の重量比率を 1:1、4:1、8:1 および 24:1 とした。比較のために、重合体単独膜の写真も示す。いずれのブレンド膜とも、重合体単独膜とほぼ同様な金色調光沢色を示した。このことは、ブレンド膜においても金色調光沢色を発現する原因構造である edge-on ラメラ結晶が形成されていることを示しており、PES の存在が結晶形成の妨げとはならないことを示すものである。

また、膜の鉛筆硬度は、ブレンド比 1:1 の膜で HB、4:1 および 8:1 の膜で H となった。これは PES 単独膜の鉛筆硬度 H と一致しており、ブレンド膜においては、ブレンド樹脂の硬度と一致することがわかった。

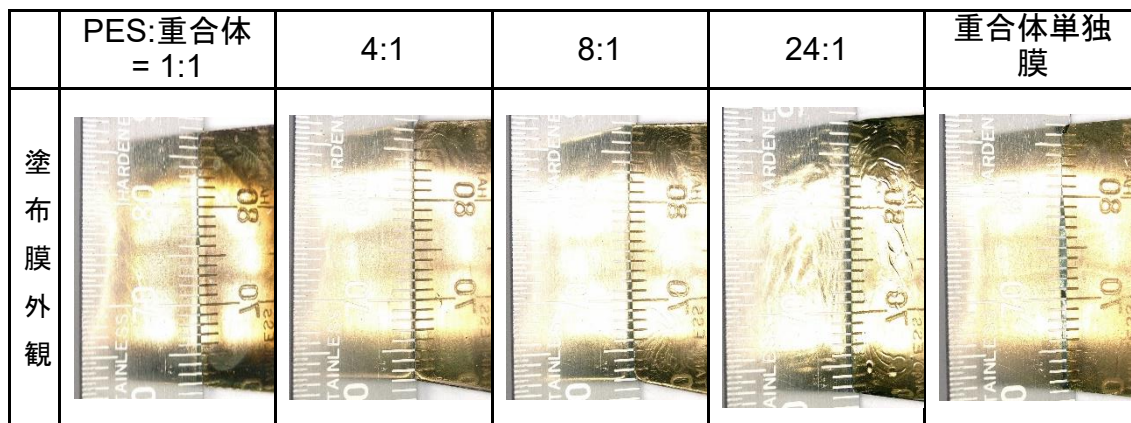


図6 ブレンド重量比率を変えて作製された PES/CIO<sub>4</sub><sup>-</sup>ドープ重合体ブレンド膜の外観写真

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yumi Takashina, Katsuyoshi Hoshino	4. 巻 51
2. 論文標題 Effect of - interaction-induced secondary doping on the gold-like luster of oligo(3-methoxythiophene) cast films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 591~599
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41428-019-0172-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yumi Takashina, Terumasa Mitogawa, Kota Saito, Katsuyoshi Hoshino	4. 巻 34
2. 論文標題 Chemical Events in Oligo(3-methoxythiophene) Coating Solutions and Their Effect on the Goldlike Coating Film Properties	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 3049~3057
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.7b04182	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Dan Takamura, Katsuyoshi Hoshino	4. 巻 47
2. 論文標題 Effect of Supporting Electrolyte on the Color/Gloss Characteristics of Electropolymerized Oligo(3-methoxythiophene) Films with Gold-like Luster	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 540~543
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.180022	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 土井浩敬、久保美菜子、塚田 学、星野勝義	4. 巻 59
2. 論文標題 金属調光沢膜物性に及ぼすドーパント種の影響	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本画像学会誌	6. 最初と最後の頁 34~39
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11370/isj.59.34	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計22件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 久保美菜子、堀越健太、星野勝義
2. 発表標題 金属光沢を有する有機薄膜の色調と構造に及ぼす重合条件の影響
3. 学会等名 第121回日本画像学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 立木美奈子、星野勝義
2. 発表標題 金属調光沢を発現する水溶性3-メトキシチオフェン重合体塗布膜の作成と物性
3. 学会等名 第121回日本画像学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田村理人、宮本克真、星野勝義
2. 発表標題 金属調光沢ポリマーアロイの作製と物性
3. 学会等名 第121回日本画像学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 堀越健太、星野勝義
2. 発表標題 3-アルコキシチオフェンを用いた金属調光沢膜の作製と物性
3. 学会等名 2018電気化学秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高科祐美、星野勝義
2. 発表標題 - 相互作用により誘起される二次ドーピングがオリゴ(3-メトキシチオフェン) 塗布膜の金色調光沢に及ぼす影響
3. 学会等名 第122回日本画像学会討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Minako Kubo, Katsuyoshi Hoshino
2. 発表標題 Structure and Association of All-Organic Gold Metallic Lustrous Films
3. 学会等名 The 4th Asia Color Association Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Rihito Tamura, Katsuyoshi Hoshino
2. 発表標題 Preparation and Physical Properties of Metal-Like Lustrous Polymer Alloy
3. 学会等名 1st International Symposium of Soft Molecular Activation Research Center (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yumi Takashina, Katsuyoshi Hoshino
2. 発表標題 Properties of Coating liquids and films Prepared Using Lustrous Gold-like Organic Colorants
3. 学会等名 1st International Symposium of Soft Molecular Activation Research Center (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 星野勝義
2. 発表標題 金属を使わない金属調光沢発現重合体とその塗布膜・電解重合膜の創製
3. 学会等名 2018年電気化学秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 星野勝義
2. 発表標題 金属を使わない金属調光沢発現重合体とその塗布膜・電解重合膜の創製
3. 学会等名 技術情報協会主催セミナー（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 堀越健太、福田和男、榊飛雄真、星野勝義
2. 発表標題 3-アルコキシチオフェンを用いた金属調光沢膜の作製と物性
3. 学会等名 Imaging Conference JAPAN 2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高科佑美、星野勝義
2. 発表標題 有機金色調色材の塗布液と塗布膜の物性
3. 学会等名 第6回 JAC1/GSCシンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 高村 檀、星野 勝義
2. 発表標題 金属調光沢膜の電解合成に及ぼす支持電解質の影響
3. 学会等名 2017年電気化学秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 寺島住生梨、星野勝義
2. 発表標題 チオフェン重合体膜を用いた新規金属調光沢エレクトロクロミズム
3. 学会等名 Imaging Conference JAPAN 2017 Fall Meeting
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Minako Tachiki and Katsuyoshi Hoshino
2. 発表標題 Effect of Polymerization Condition on the Color of Solution-Cast Metal-Like Lustrous Films of Water-Soluble 3-Methoxythiophene Oligomers
3. 学会等名 International Conference on Advance Imaging 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Satoya Sugiura, Rihito Tamura, Kenta Horikoshi and Katsuyoshi Hoshino
2. 発表標題 Development of Metal-Like luster by Rubbing 3-Methoxythiophene Oligomer Powder
3. 学会等名 International Conference on Advance Imaging 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 土井 浩敬, 星野 勝義
2. 発表標題 金属調光沢膜物性に及ぼすドーパント種の影響
3. 学会等名 第123回日本画像学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田村 理人, 宮本 克真, 塚田 学, 星野 勝義
2. 発表標題 金属フリー金属調光沢ポリマーブレンド塗料・塗膜 の作製と物性
3. 学会等名 電気化学会 2019年電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 立木 美奈子, 田川 麗央, 星野 勝義
2. 発表標題 金属調光沢を発現する水溶性3-メトキシチオフェン重合体塗布膜の作製とその物性
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田村 理人, 宮本 克真, 塚田 学, 星野 勝義
2. 発表標題 金属を含まない金属調光沢ポリマーブレンドの作製と物性
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐野 凌平、塚田 学、星野 勝義
2. 発表標題 3-メトキシチオフェン重合体の金色調光沢膜物性に及ぼす重合温度の影響
3. 学会等名 画像関連学会連合会 第6回秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田村 理人、塚田 学、星野 勝義
2. 発表標題 3-メトキシチオフェン重合体と汎用ポリマーからなる金色調光沢ブレンド塗布膜の作製と物性
3. 学会等名 画像関連学会連合会 第6回秋季大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 星野勝義（共著）	4. 発行年 2019年
2. 出版社 丸善	5. 総ページ数 139
3. 書名 理系のためのベンチャービジネス実践論	

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 黒色光沢塗料、黒色光沢塗膜及び黒色光沢塗料の製造方法	発明者 星野勝義、宮本克真	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-162212	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 金属調光沢エレクトロクロミック表示素子及びエレクトロクロミック表示素子の製造方法	発明者 星野勝義、寺島佳生 梨	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2017-227531	出願年 2017年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 塗工液および金属光沢膜	発明者 星野勝義、立木美奈 子	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-030788	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

千葉大学工学研究院星野勝義研究室ホームページ  
<http://hoshino-nanoelectrochem.tp.chiba-u.jp/>  
千葉大学工学研究院星野勝義研究室ホームページ  
<http://hoshino-nanoelectrochem.tp.chiba-u.jp/>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	立木 美奈子  (Tachiki Minako)		
連携研究者	榎 飛雄真  (Masu Hyuma)  (80412394)	千葉大学・大学院工学研究院・准教授   (12501)	