

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21221

研究課題名（和文）柔軟性と長寿命リン光発光を兼ね備えた革新的高分子・ハイブリッド材料の創製

研究課題名（英文）Innovative Polymer/Hybrid Materials with Flexibility and Ultralong Room-Temperature Phosphorescence

研究代表者

生越 友樹（Ogoshi, Tomoki）

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：00447682

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ポリスチレンスルホン酸（PSS）の長寿命リン光と柔軟性・成膜性など高分子としての特徴を併せ持つブロックポリマー・ハイブリッド材料の創製を達成した。具体的には、(i)フレキシブル/剛直な室温リン光発光を示すブロックポリマー、(ii)剛直性を調整可能な室温リン光有機-無機ハイブリッド材料の創製である。既存の無機系リン光材料と比べて、有機高分子としての特性である成膜性、フレキシブルといった点で従来にはない材料となった。また予期せぬ実験の展開として、(iii)ポリマーとのブレンド化により異なるリン光発光特性を示す準安定状態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

安価な有機物を基にしたリン光物質の開発が精力的に行われてきた。しかしこれらのほとんどが、精密に低分子化合物を合成しなければならず、さらに結晶化させる必要がある。その中で研究代表者らは、市販されている高分子、ポリスチレンスルホン酸（PSS）が室温・大気下で1秒を超える長寿命リン光を示すことを偶然見出した。またPSSは非常に単純な高分子であるために、量産が可能で、ポリマーアロイ、異種材料との複合化が容易である。そこで本研究では、これらのメリットを活かし、「PSSの長寿命リン光」+「柔軟性・成膜性など高分子としての特徴」を併せ持つブロックポリマー・ハイブリッド材料の創製を行った。

研究成果の概要（英文）：In this study, we have achieved the creation of block polymer and hybrid materials that combine the long-lived phosphorescence of poly(styrenesulfonic acid) (PSS) with polymeric features such as flexibility and film formability. Specifically, block polymers showing flexible/rigid property with room-temperature phosphorescence and room-temperature phosphorescent organic-inorganic hybrid materials with tunable rigidity were created. Compared to inorganic phosphorescent materials, these materials showed film formability and flexibility, which are characteristics of organic polymers. In addition, as an unexpected result, we were able to form metastable states that exhibit different phospholuminescence properties by blending PSS with polymers.

研究分野：高分子化学、超分子化学

キーワード：ポリスチレンスルホン酸 シリカゲル ハイブリッド ブロックポリマー ブレンド リン光

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

リン光物質は外部からの光エネルギーを蓄え、暗闇でも光り続けることから、時計の文字盤など様々なものに利用されている。しかし、現在利用されているリン光物質は、希少金属を含むため高価であるという問題がある。そこで近年、有機物を基にしたリン光物質の開発が精力的に行われ、長寿命な室温リン光を示す有機物の報告がなされてきた(例えば嘉部と安達による報告: *Nature*, 2017, 550, 384.)。しかしこれらのほとんどが、精密に低分子化合物を設計・合成しなければならず、さらに結晶化させる必要がある。耐久性・整形加工性にも問題がある。これを解決するために高分子を基にしたリン光物質の合成も検討されている。しかし低分子と同様、リン光発現のために高分子構造を精密に設計・合成する必要があり、さらに1秒を超える長寿命リン光高分子はほとんど報告されていない。つまり室温リン光と耐久性・整形加工を併せ持った材料は皆無である。

その中で研究代表者らは、市販されている高分子、ポリスチレンスルホン酸(PSS)が室温・大気下で1秒を超える長寿命リン光を示すことを偶然見出した。

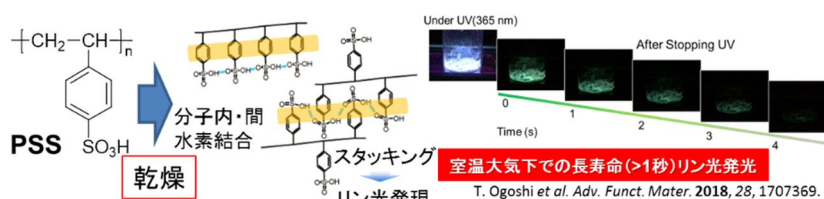


図 1. PSS の構造と乾燥状態の PSS が示す室温大気下長寿命リン光

UV 照射時は青色発光をしているが、UV 照射 OFF 時は、1秒を超える緑色リン光が確認された(図1、T. Ogoshi et al. *Adv. Funct. Mater.* 2018, 28, 1707369.)。ポイントは、加熱真空により PSS から水分を除去することである。水分を除去することで、高度に水素結合ネットワークが発達し、高分子鎖の運動性が大幅に減少するとともに、ベンゼン環でのスタッキングが促進され、リン光発光のパスができることが明らかとなった。その後 Huang らによって、PSS のリン光発光メカニズムが明らかにされた(W. Huang et al. *Nature Commun.* 2019, 10, 4247.)。さらにはポリアクリル酸ナトリウム塩も長寿命リン光を示すことが見出され、酸性基を有するポリマーが室温リン光を示すことが明らかとなってきた。酸性基を有するポリマーがリン光発光を示すことは、テレフタル酸やイソフタル酸のような酸性基を有する低分子化合物が水素結合ネットワーク形成により室温リン光を示すことから妥当である。しかしながら、2018年の研究代表者らの報告までは発見されておらず、酸性基を有するポリマーの室温リン光発光は盲点であったといえる。PSS はアモルファスな高分子であるため、リン光発現のために結晶化させる必要はない。さらに PSS はビニルポリマーであるため、ビニル重合により他のビニルモノマーとの共重合体の合成が可能である。また PSS は非常に単純な高分子であるために、量産が可能で、ポリマーアロイ、異種材料との複合化が容易である。

2. 研究の目的

そこで本研究では、これらのメリットを活かし、「PSS の長寿命リン光」+「柔軟性・成膜性など高分子としての特徴」を併せ持つブロックポリマー・ハイブリッド材料の創製を目的とする。具体的には、(i)フレキシブル/剛直な室温リン光発光を示すブロックポリマー、(ii)剛直性を調整可能な室温リン光有機-無機ハイブリッド材料を開発する。既存の無機系リン光材料と比べて、有機高分子としての特性である成膜性、フレキシブルといった点で従来にはない材料である。期待される材料として、例えばガラス基板上でリン光を発光するこれまでにない材料が可能である。また予期せぬ実験の展開として、(iii)ポリマーとのブレンド化により異なるリン光発光特性を示す準安定状態を形成することができた。

3. 研究の方法

(i) フレキシブル/剛直な室温リン光発光を示すブロックポリマー

PSS-block-PEG をメタノールに溶解させ、石英板上にドロップキャストし室温大気化で風乾した。その後 40 °C で1時間減圧乾燥し、PSS-block-PEG フィルムを得た。比較実験として、PSS と PEG をメタノールに溶解させ石英板上にドロップキャストし室温大気化で風乾した。その後 40 °C で1時間減圧乾燥し、PSS + PEG フィルムを得た(図2)。

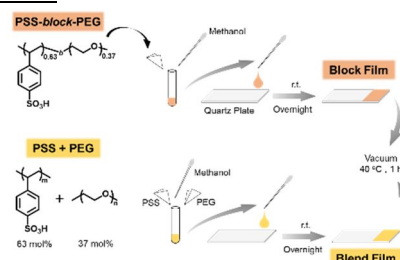


図 2. PSS-block-PEG もしくは PSS+PEG ブレンドフィルム

(ii) 剛直性を調整可能な室温リン光有機-無機ハイブリッド材料

PSS (200 mg) を 10 mL サンプル管に入れ、水 (3 mL) に溶解させた後、テトラメトキシシラン(C0)もしくは 1,2-Bis(trimethoxysilyl)ethane (C2) を加え、激しく攪拌した。得られた溶液をアズノールシャーレに注ぎ、風乾した。得られたフィルムを 80 °C で 12 時間、減圧乾燥することで透明性の高い淡黄

色の PSS/C0 Silica 及び PSS/C2 Silica ハイブリッドフィルムを得た (図 3)

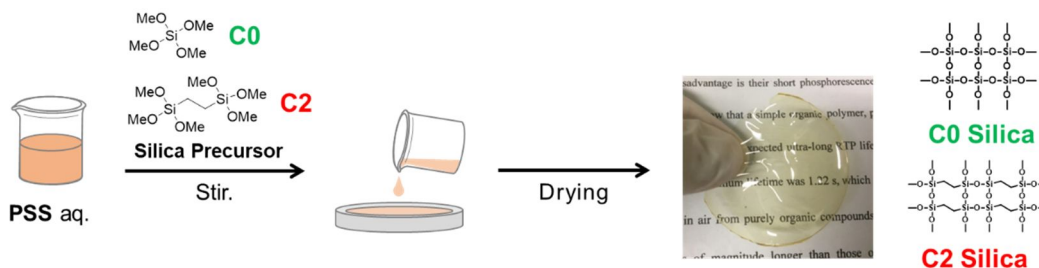


図 3. PSS/Silica ハイブリッドフィルムの作成

(iii) ポリマーブレンド化による準安定状態の形成

PSS とポリフッ化ビニリデン (PVDF) を DMF 中で等重量混合し、ドロップキャスト法を用いて製膜した。続いて、加熱して溶媒を除去することで PSS/PVDF ブレンドフィルムを作製した。PSS/PVDF ブレンドフィルムを入れた 5 mL サンプル管を開放系のまま、蒸留水を入れた 50 mL サンプル管中に置き、蓋をして密閉した。室温で 24 時間放置することで、PSS に水を吸着させた。また、吸湿した PSS/PVDF ブレンドフィルムを乾燥させる際には、100 または 25 で真空乾燥した。

4. 研究成果

(i) フレキシブル/剛直な室温リン光発光を示すブロックポリマー

PSS-block-PEG ($M_n = 323 \times 10^3$ -block- 48×10^3) の蛍光測定を行ったところ、PSS と同様に 400 nm 付近にピークトップをもつ蛍光スペクトルが得られた。また、リン光測定を行ったところ、PSS と同様に 500 nm 付近にピークトップをもつリン光スペクトルが得られた。リン光寿命は 962 ミリ秒であり、発光量子収率は 2.6% であった (図 4a)。また PSS-block-PEG の比較として、PSS + PEG ブレンドフィルム (PSS: PEG = 323 : 48 (wt%/wt%)) の蛍光測定を行ったところ、PSS と同様に 400 nm 付近にピークトップをもつ蛍光スペクトルが得られた。また、リン光測定を行ったところ、PSS と同様に 500 nm 付近にピークトップをもつリン光スペクトルが得られた。リン光寿命は 125 ミリ秒であり、発光量子収率は 11.8% であった (図 4b)。ブロックポリマーと比べて、ブレンドでリン光寿命が減少した理由は、PEG 鎖によって PSS のスルホ基間の水素結合が切断されたためと考えられる。以上のことから、ブロックポリマー化により PSS の長寿命が保たれることが分かった。

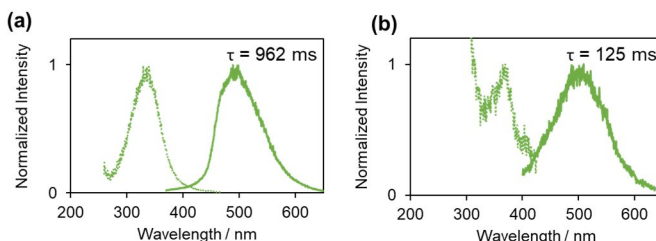


図 4. リン光スペクトル (実線 : 励起波長 350 nm) と励起スペクトル (点線 : 発光波長 492 nm) (a) PSS-block-PEG、(b) PSS + PEG ブレンド。

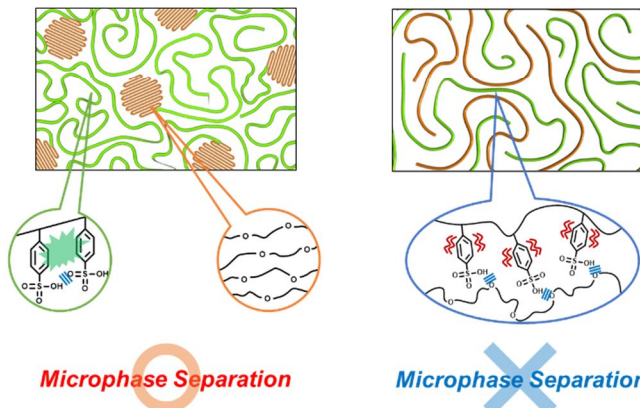
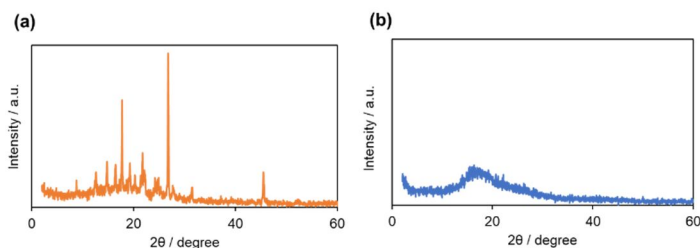


図 5. PXRD パターンと相分離構造のイメージ図。 (a) PSS-block-PEG、(b) PSS + PEG ブレンド。

次に結晶性の評価を PXRD 測定から行った。PEG 由来の結晶性を示すピークが PSS + PEG フィルムでは観測されなかった (図 5b) に対し、PSS-block-PEG フィルムでは観測された (図 5a)。これはフィルム中で PSS-block-PEG がマイクロ相分離構造を形成し、PEG ユニットの凝集しているためと考えられる。このマイクロ相分離構造を観察するために、SEM 測定を行った。PSS + PEG フィルムでは均一な表面が見られたのに対し、PSS-

block-PEG フィルムではミクロ相分離構造を示す海島構造が見られた。

次に得られたフィルムの物性評価として、PSS フィルム、PSS + PEG ブレンドフィルム、PSS-block-PEG フィルムの引張試験を行った。PSS + PEG フィルムの伸び率は PSS フィルムとほぼ同等であるのに対し、PSS-block-PEG フィルムの伸び率は PSS フィルムと比較して大きく向上した（図 6）。また、ヤング率は PSS と比較して、PSS + PEG は約 1/2 に減少し、PSS-block-PEG は約 1/190 に減少した。ヤング率は材料の硬さを評価する指標であるので、PSS、PSS + PEG、PSS-block-PEG の順に柔らかさが向上していると言える。以上二点より、PSS-block-PEG フィルムの柔軟性が PSS フィルムと比較して大幅に向上したことを確認した。

引張試験後の PSS-block-PEG フィルムのリン光測定を行ったところ、リン光は観測されなかった。これは、引張試験中にフィルムが吸湿し、PSS のスルホ基間の水素結合が阻害されるためと考えられる。そのため、引張試験後の PSS-block-PEG フィルムを再び 40 °C で 1 時間減圧乾燥した後にリン光測定を行うと、引張試験前と同様のスペクトルが得られ、リン光寿命も 972 ミリ秒であり、引張試験前と同等であった。

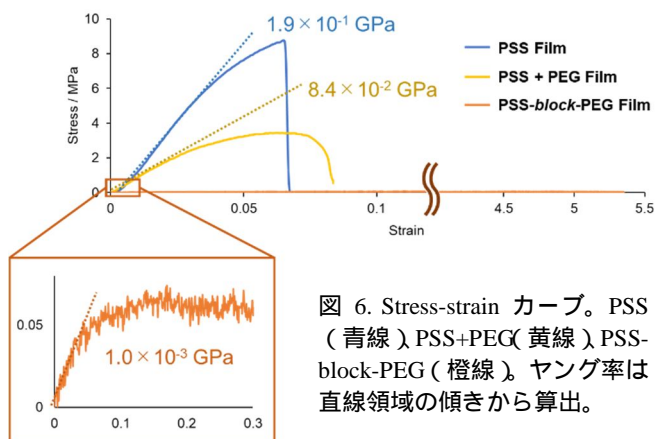
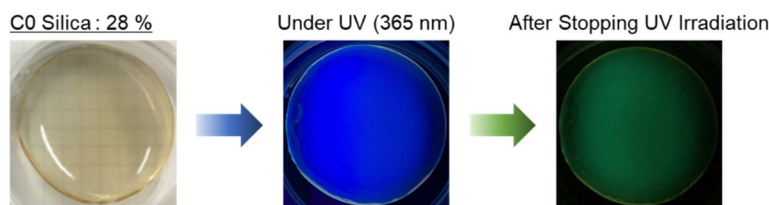


図 6. Stress-strain カーブ。PSS（青線）、PSS+PEG（黄線）、PSS-block-PEG（橙線）。ヤング率は直線領域の傾きから算出。

(ii) 剛直性を調整可能な室温リン光有機 - 無機ハイブリッド材料



C0 Silica (wt%)	9	16	28	37	50	66	80
Phosphorescence Lifetime (ms)	1010	1121	1120	1049	1142	1070	—
Quantum Yield (%)	4.0	8.9	10.0	7.5	7.4	8.2	11.5

C2 Silica (wt%)	11	20	33	42	55	71	83	88	92
Phosphorescence Lifetime (ms)	601	690	906	734	1018	1037	845	1137	—
Quantum Yield (%)	8.6	8.9	9.1	8.5	9.6	12.8	17.8	22.5	28.2

図 7. ハイブリッドフィルムを UV 照射 (365 nm) した際に見られる青色蛍光発光と、UV 照射を OFF した際に観測される緑色リン光発光。C0 もしくは C2 のシリカ源を基に得られたハイブリッドフィルムのリン光寿命と発光量子収率。

PSS/C0 silica、PSS/C2 silica ハイブリッドは幅広い比率で透明性の高いフィルムが得られたため、SiO₂ ネットワーク中で PSS が均一に分散していると考えられる。得られたフィルムの発光を調べたところ、365 nm の励起波長でフィルムを励起すると、400 nm 付近の蛍光に由来する青色発光が見られた（図 7）。UV 照射を止めたところ、500 nm 付近にピークトップをもつ緑色リン光が残光として目視で確認された。リン光寿命は、PSS と同様に多くのハイブリッドフィルムで 1 秒を超える長寿命であった。更に面白いことに、量子収率は SiO₂ の割合が多くなるにつれて、大きく増大することが分かった。シリカゲルネットワークに PSS が固定化され、運動性が抑制されたためと考えられる。

PSS、PSS/C2 silica ハイブリッドについて水蒸気暴露を行い、リン光測定を行った（図 8）。その結果、PSS のみ、もしくはシリカゲルの割合が少ないハイブリッドフィルム (SiO₂ : 20%) は、水蒸気暴露により 3 時間でリン光発光が完全に消光した。一方、シリカゲルの割合が中程度のハイブリッドフィルム (SiO₂ : 55%) は、6 時間で完全に消光した。シリカゲルの割合が多いサンプル (SiO₂ : 71%) では、168 時間 (7 日) 後もリン光発光を維持しており、耐吸湿性が大幅に向上したことを確認した。これは、SiO₂ ネットワークが PSS のスルホ基の水和を妨げる役割を果たすためと考えられる。

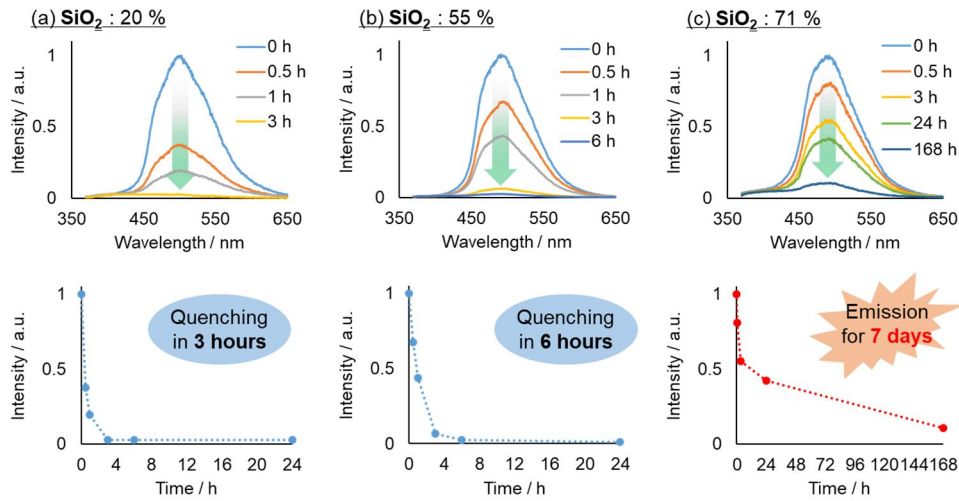


図 8. PSS/C2 Silica ハイブリッドフィルムを水蒸気に暴露した際の暴露時間に伴うリン光発光変化。シリカゲルの割合 (a) 20%、(b) 55% 及び (c) 71%。

(iii) ポリマーブレンド化による準安定状態の形成

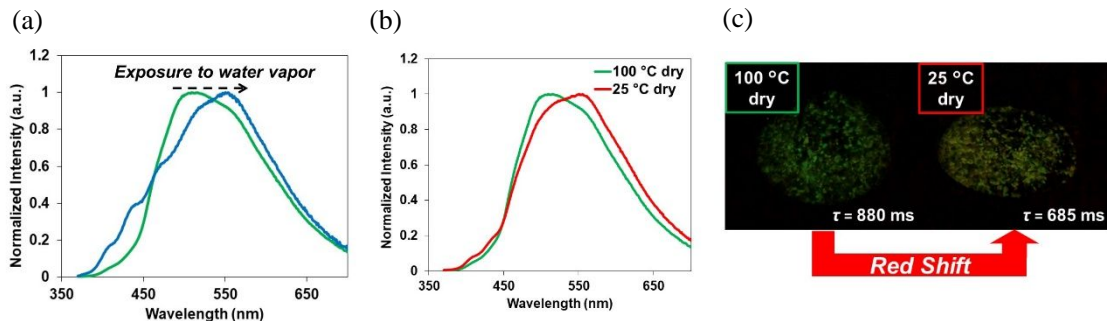


図 9. (a) PSS/PVDF ブレンドの水蒸気暴露前 (緑線) と暴露後 (青線) の 350 nm 励起時の蛍光スペクトル。(b) 乾燥後の PSS/PVDF ブレンドの 350nm 励起の蛍光スペクトル (緑線) および 25 °C の蛍光スペクトル (赤線) と (c) 乾燥後の PSS/PVDF ブレンドの 100 °C (左) と 25 °C (右) の蛍光写真。

得られたフィルムを水蒸気に暴露し、リン光スペクトル測定を行ったところ (図 9a) 水蒸気暴露による蛍光の消光が抑えられるとともに、蛍光スペクトルは長波長側にシフトすることがわかった。このことから、単に PVDF と混合することで刺激応答性を付与できることが明らかとなった。さらに、水蒸気暴露したフィルムを 100 °C で真空乾燥した場合は、水蒸気暴露前のリン光スペクトルと一致し緑色のリン光を示すのに対して、25 °C で真空乾燥した場合は、水蒸気暴露によるリン光スペクトルの長波長シフトが保持され (図 9b)、黄色のリン光を示すことがわかった (図 9c)。

続いて、発光色の変化の原理について調査した。水蒸気暴露後に 100 °C または 25 °C で真空乾燥した PSS/PVDF ブレンドフィルムを SEM (走査電子顕微鏡) により表面観察を行った (図 10a)。両者ともに PSS と PVDF が相分離しており、25 °C で真空乾燥したフィルムは 100 °C で真空乾燥したフィルムに比べて、表面の凹凸がより大きくなっていったことから、水蒸気暴露によってフィルムのもルフォロジーが変化したことがわかった。さらに、拡散反射スペクトル測定を行ったところ (図 10b, 10c) 水蒸気暴露後および 25 °C で真空乾燥したフィルムにおいて、360 nm 付近に新たな吸収帯が確認された。このことから、発光色変化は、水蒸気暴露によるもルフォロジーの変化に対応して、ベンゼン環同士のスタッキング様式が変化したことによるものと考察された。

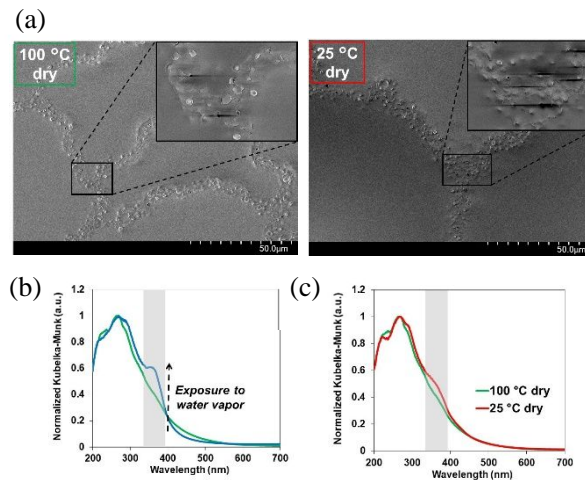


図 10. (a) 100 °C で乾燥させた PSS/PVDF ブレンドの SEM 画像 (左) および 25 °C で乾燥させた PSS/PVDF ブレンドの SEM 画像 (右)、(b) PSS/PVDF ブレンドの水蒸気暴露前 (緑線) および暴露後 (青線) の UV-vis 拡散反射スペクトル。(c) 乾燥後の PSS/PVDF ブレンドの 100 °C (緑線) および 25 °C (赤線) での UV-vis 拡散反射スペクトル。

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Ogoshi Tomoki, Hamada Yukie, Sueto Ryuta, Kojima Ryosuke, Sakakibara Fumiyasu, Nagata Yuuya, Sakata Yoko, Akine Shigehisa, Ono Toshikazu, Kakuta Takahiro, Yamagishi Tada-aki	4. 巻 20
2. 論文標題 Vapoluminescence Behavior Triggered by Crystal-State Complexation between Host Crystals and Guest Vapors Exhibiting No Visible Fluorescence	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 7087 ~ 7092
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.0c00982	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 Kato Kenichi, Onishi Katsuto, Maeda Koki, Yagyū Masafumi, Fa Shixin, Ichikawa Takahiro, Mizuno Motohiro, Kakuta Takahiro, Yamagishi Tada aki, Ogoshi Tomoki	4. 巻 27
2. 論文標題 Thermally Responsive Poly(ethylene oxide) Based Polyrotaxanes Bearing Hydrogen Bonding Pillar[5]arene Rings**	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - European Journal	6. 最初と最後の頁 6435 ~ 6439
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202005099	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 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Tomoki Ogoshi
2. 発表標題 Pillar-Shaped Macrocyclic Compounds “Pillar[n]arenes”: from Simple Molecular Receptors to Bulk Supramolecular Assemblies
3. 学会等名 SCEJ 86th Annual Meeting, International Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 生越 友樹
2. 発表標題 柱型環状ホスト分子「ピラー[n]アレーン」の化学
3. 学会等名 第14回ケムステVシンポジウム「スーパー超分子ワールド」(オンライン)(招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 生越 友樹、大西 克知、前田 航輝、柳 生 雅文、角田 貴洋、Fa Shixin、山岸 忠明
2. 発表標題 柱型環状分子ピラー[n]アレーンを基にしたポリロタキサンの合成
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 廣岡 謙、大谷 俊介、加藤 研一、生越 友樹
2. 発表標題 ポリスチレンスルホン酸を基にした長寿命室温燐光ポリマーブレンドの創出
3. 学会等名 日本化学会第102回春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

長寿命リン光発光高分子材料 http://www.sbchem.kyoto-u.ac.jp/ogoshi-lab/research5.html
--

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------